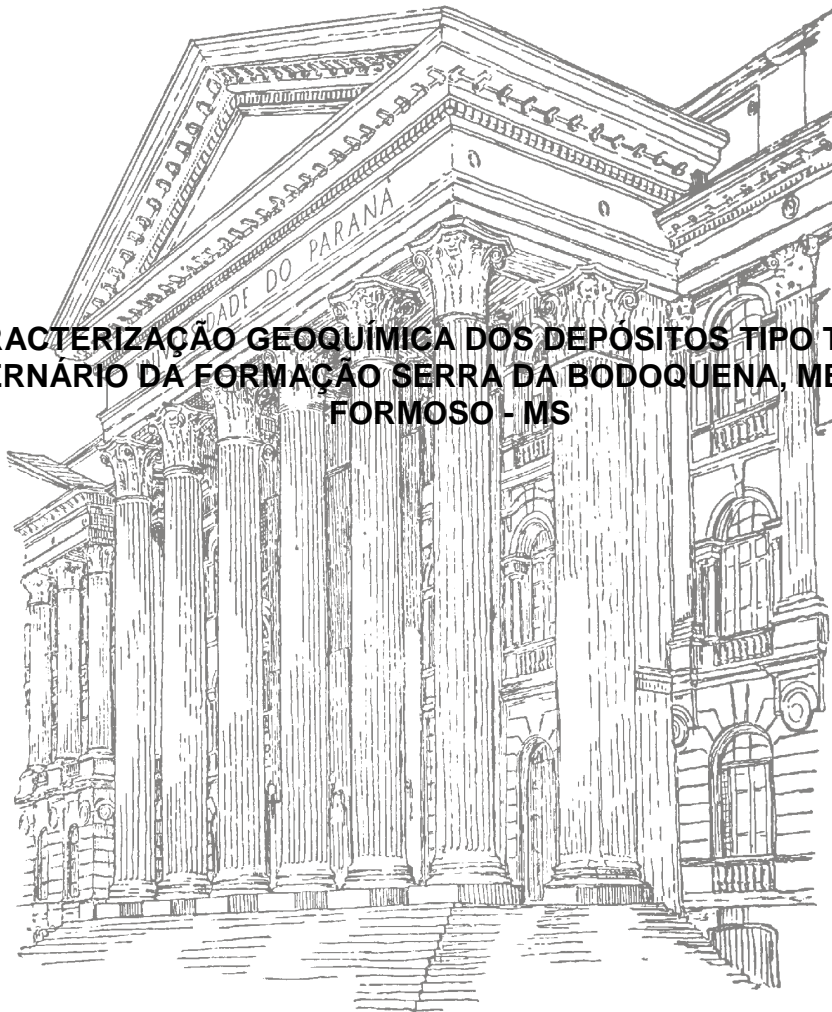


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Setor de Ciências da Terra
Departamento de Geologia
Programa de Pós-Graduação em Geologia

JÉSSICA THAÍS FERREIRA OSTE

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS DEPÓSITOS TIPO TUFA DO
QUATERNÁRIO DA FORMAÇÃO SERRA DA BODOQUENA, MEMBRO RIO
FORMOSO - MS**



CURITIBA
2017

JÉSSICA THAÍS FERREIRA OSTE

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS DEPÓSITOS TIPO TUFA DO
QUATERNÁRIO DA FORMAÇÃO SERRA DA BODOQUENA, MEMBRO RIO
FORMOSO - MS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação de Geologia.
Setor de Ciências da Terra da Universidade
Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Anelize Bahniuk

Coorientadores: Dr. Almério Barros França e
Prof. Dr. Leonardo Fadel Cury

CURITIBA
2017

O85c

Oste, Jéssica Thaís Ferreira

Caracterização geoquímica dos depósitos tipo tufa do Quaternário da formação Serra da Bodoquena, Membro Rio Formoso - MS / Jéssica Thaís Ferreira Oste. – Curitiba, 2017.

103 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-graduação em Geologia, 2017.

Orientador: Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger – Co-orientador: Almério Barros França – Co-orientador: Leonardo Fadel Cury.

Bibliografia: p. 97-102.

1. Rochas calcárias - Bodoquena, Serra da (MS). 2. Calcário. 3. Geoquímica ambiental. I. Universidade Federal do Paraná. II. Rumbelsperger, Anelize Manuela Bahniuk. III. França, Almério Barros. IV. Cury, Leonardo Fadel. V. Título.

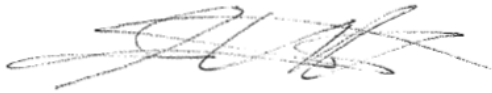
CDD: 549.908171

TERMO DE APROVAÇÃO

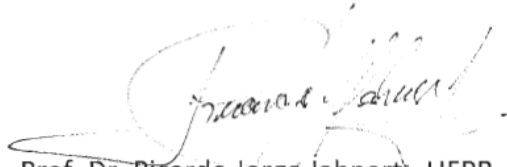
JÉSSICA THAIS FERREIRA OSTE

“Caracterização geoquímica dos depósitos tipo tufa do Quaternário da Formação Serra da Bodoquena, Membro Rio Formoso - MS.”

Dissertação de Mestrado aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Geologia, área de concentração em Geologia Exploratória, da Universidade Federal do Paraná. Comissão formada por:



Prof. Dr. Lucas Veríssimo Warren - UNESP



Prof. Dr. Ricardo Jorge Jahnert - UFPR



Profª. Drª. Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger – UFPR
Presidente

Curitiba, 17 de março de 2017.

*Dedico esse trabalho à minha avó e à minha mãe,
por me prepararem para o mundo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por sempre me darem forças para continuar. Por me incentivarem a perseguir e a persistir em meus sonhos. Pelas palavras de conforto e pelo amparo nos momentos ruins. E, principalmente, por serem figuras que viso sempre me espelhar.

À minha avó que, apesar de não estar mais aqui nesse mundo, me ensinou a ser quem eu sou hoje. Ela quem despertou o meu interesse em sempre aprender mais, a ter sede de conhecimento.

Aos meus amigos que, mesmo não entendendo muita coisa do mundo dos carbonatos ou até mesmo do mundo geológico, sempre me apoiaram a seguir em frente e a nunca desistir.

À minha querida orientadora Anelize que, desde a época do meu TCC durante a faculdade, compartilha comigo a mesma paixão por carbonatos e microbialitos. Minha saudação especial a ela que traça seu caminho sempre pensando nos seus orientados, incluindo a mim. E por ela sempre nos proporcionar as oportunidades mais geológicas.

Aos meus coorientadores, Almério e Leonardo, que foram ao campo comigo e auxiliaram durante todo esse trajeto. Ao professor Arai que abriu as portas da UNESPetro para me receber e que dedicou seu tempo a me ensinar um pouco sobre palinologia. Ao professor Fumito Shiraishi e seus alunos, por me acolherem na Universidade de Hiroshima e por me ensinarem sobre a técnica de Confocal. Ao geólogo Jiro Asada, da empresa Frade Japão LTDA, por ir ao campo e estar sempre acompanhando os resultados do Projeto Geobiocal.

Ao Projeto Geobiocal pelo fomento da pesquisa e pelo financiamento da minha bolsa de mestrado, das etapas de campo e de todas as análises realizadas.

Ao LAMIR e seus funcionários agradeço por todas as atividades laboratoriais, pelas conversas para tentar desvendar minhas tufas calcárias e pelas horas que foram um ombro amigo pra mim.

Ao meu Deus, por ser meu equilíbrio. A Ele devo minha fé.

*“Naquela época a minha vida parecia completa demais,
e talvez tenhamos que quebrar tudo para construir algo melhor em nós mesmos.”*

Chuck Palahniuk

RESUMO

Carbonatos não-marinhos, como os travertinos e tufas, têm se tornado o principal alvo de estudos por empresas petrolíferas, devido às grandes similaridades dessas rochas com as rochas reservatório do Pré-Sal. Este projeto está inserido no âmbito do Projeto Geobiocal, convênio técnico-científico entre Universidade Federal do Paraná e Universidade de Hiroshima (Japão). As tufas são rochas carbonáticas continentais precipitadas a partir de fluidos ricos em bicarbonato e carbonato em temperatura ambiente. Essas rochas possuem sua gênese relacionada à combinação de processos físico-químicos e biológicos, a saturação do fluido em bicarbonato e carbonato de cálcio e ao processo de desgaseificação, os quais influenciam na precipitação de carbonato de cálcio (calcita ou aragonita). No Brasil, os depósitos quaternários tipo tufa ocorrem extensamente na Serra da Bodoquena (MS), que pertencem ao contexto geotectônico da Faixa de Dobramentos Paraguai Sul. As tufas ocorrem principalmente ao longo de drenagens, e estão relacionadas com o sistema cárstico e com rochas subjacentes do Grupo Corumbá. O presente trabalho tem como objetivos compreender as características do sistema hidrológico, ambiente deposicional, além de testar a biogenicidade das tufas da região de Bonito. Para isso, foram realizadas análises geoquímicas através de Difratometria de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX), análises isotópicas de Carbono e Oxigênio, bem como estudos por Microtomografia de Raios-X e imageamento através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), além de análises palinológicas. Diversas amostras de rocha foram coletadas em duas localidades em Bonito, denominadas sítios Taíka e Mimosa, situadas estratigraficamente no Membro Rio Formoso, Formação Serra da Bodoquena. Descrições de campo e análises petrográficas permitiram a identificação das seguintes fácies: fitoherma, estromatolitos e *shrubs*. Foram identificados elementos geomorfológicos tais como piscinas, barreiras e cascatas/cachoeiras como os principais ambientes deposicionais. As amostras de tufa analisadas são constituídas essencialmente por calcita e, pontualmente, por quartzo. Valores depletados de $\delta^{18}\text{O}$ indicam um fluido com origem meteórica, compatível com valores da literatura para tufas. A presença de cianobactérias e outros organismos fotossintéticos, além da influência de águas de solos com carbono leve estão relacionados aos valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$. A análise através de MEV revelou diversos filamentos de cianobactérias, confirmando processos com influência biológica durante a formação de tufas da Serra da Bodoquena. Análises palinológicas revelaram palinomorfos de fungos, hifas, grãos de pólen e esporos de pteridófitas, os quais indicam um ambiente úmido com vegetação abundante, típico de clima tropical.

Palavras-chave: Formação Serra da Bodoquena; Membro Rio Formoso; Tufas calcárias; Geoquímica.

ABSTRACT

Non-marine carbonate rocks, such as travertines and tufas, have become targets for oil companies because of their great similarities with the Aptian reservoir rocks in Brazil. The present project is part of the Geobiocal Project, a technical-scientific cooperation between the Federal University of Parana (Brazil) and the Hiroshima University (Japan). Tufas are continental carbonate rocks precipitated from a bicarbonate fluid at surface temperature. The genesis of tufas is related to physical, chemical, and biological processes, where calcium bicarbonate-saturated fluid loses its CO₂ by degassing, which results in calcium carbonate precipitation (calcite or aragonite). Quaternary deposits occur in Bonito, Brazil, located in Serra da Bodoquena, which is included in a tectonic unit named South Paraguai Fold Belt. The tufas occur mostly along rivers and creeks in a karstic system of the Corumba Group. The present work aims to understand the hydrological system and the depositional environment, besides testing the biogenecity of tufas in the Bonito region. For this purpose geochemical (X ray Diffraction, X ray Fluorescence and stable isotopes) analyses, X ray microtomography and scanning electron microscopy observations were carried out, besides palynological analysis. Several samples of rocks were collected in two locations in Bonito, named Taika and Mimosa sites, both in the Rio Formoso Member. Field description provided the following facies: *stromatolites*, *phytohermal tufa* and *shrubs*. Pools, barriers and cascade/waterfall were identified as the main depositional environment. Results of XRD and XRF indicate the presence of calcite and, locally, quartz. A depletion of the $\delta^{18}\text{O}$ indicates a fluid of meteoric origin, which is compatible with the literature for tufas. The presence of cyanobacteria and other photosynthetic organisms, besides the influence of light carbon soil is related with low values of $\delta^{13}\text{C}$. Images taken under SEM showed several cyanobacterial filaments, proving the influence of biological processes on the formation of tufas at Serra da Bodoquena. Palynological analysis revealed palynomorphs of fungus, hyphae, pteridophyte spores and pollen grains, which indicate a humid environment with abundant vegetation, typical of tropical climate.

Keywords: Serra da Bodoquena Formation; Rio Formoso Member; Calcareous tufas; Geochemistry.

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO I	12
1.1 INTRODUÇÃO	12
1.2 JUSTIFICATIVA	13
1.3 OBJETIVOS	14
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	14
1.5 REFERÊNCIAS	15
2 CAPÍTULO II	18
2.1 LOCALIZAÇÃO	18
2.2 GEOLOGIA DA ÁREA	20
2.3 ESTADO DA ARTE: MICROBIALITOS E TUFAS CALCÁRIAS	23
2.4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
2.4.1 Revisão bibliográfica	31
2.4.2 Atividades de campo	31
2.4.3 Petrografia	31
2.4.4 Difratomia de raios X	32
2.4.5 Fluorescência de raios X	32
2.4.6 Isótopos de Carbono e Oxigênio	33
2.4.7 Microtomografia de raios X	33
2.4.8 Microscópio Eletrônico De Varredura	34
2.4.9 Palinologia	34
2.5 REFERÊNCIAS	35
3. CAPÍTULO III – “Modern Tufas of Bonito region, Brazil: Faciological and geochemistry aspects”	39
ABSTRACT	40
Introduction	41
Geological Setting	43
Materials and methods	44
Results	48
<i>Facies description</i>	48
<i>Porosity analysis</i>	57
<i>Geochemical results</i>	59
Discussion	62
<i>Facies and facies association</i>	62
<i>Geochemical discussion</i>	64
Conclusions	66
Acknowledgements	67

References.....	68
4. CAPÍTULO IV – “Geoquímica e palinologia de tufas calcárias da região de Bonito, MS-Brasil: implicações ambientais. ”.....	72
RESUMO	73
INTRODUÇÃO.....	74
MATERIAIS E MÉTODOS	76
CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL.....	78
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	80
FÁCIES E ASSOCIAÇÃO DE FÁCIES.....	80
QUIMIOESTRATIGRAFIA.....	83
ANÁLISE PALINOLÓGICA.....	86
CONCLUSÕES.....	91
AGRADECIMENTOS.....	92
REFERÊNCIAS	92
5. CAPÍTULO V	96
5.1 CONCLUSÕES	96
REFERÊNCIAS	97

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS – CAPÍTULO II

Fig. 1: Localização da área de estudo. Retângulos vermelhos destacam os dois sítios escolhidos para o trabalho: sítios Taíka e Mimosa.....	18
Fig. 2: (A): Fotografia do Sítio Taíka, sítio 1; (B): Fotografia do Sítio Taíka, sítio 3. (C) Fotografia do Sítio Mimosa, sítio 1. (D) Fotografia do Sítio Mimosa, sítio 3.	19
Fig. 3: Geologia simplificada da Serra da Bodoquena.....	20
Fig. 4: Geomorfologia da Serra da Bodoquena.	21
Fig. 5: Geologia da Serra da Bodoquena, com separação da Formação Serra da Bodoquena (tufas).	23
Fig. 6: (A) Fotografia de um sítio de precipitação de travertinos no Japão. Ambiente deposicional: piscinas e cascatas; (B) Fotografia de um sítio de precipitação de travertinos no Japão. Fácies: <i>bubbles</i> ; (C) Fotografia de um sítio de precipitação de tufas em Bonito, Brasil. Ambiente deposicional: barragens e cascatas; (D) Fotografia de um sítio de precipitação de tufas em Bonito, Brasil. Fácies: <i>phytoherm tufa</i>	26
Fig. 7: Ambientes deposicionais adaptado de Pedley (1990).	30
Tabela 1: Classificações de tufas calcárias adaptado de Pedley, 1990; Ford e Pedley, 1996 e Manzo et al., 2012.	28

ÍNDICE DE FIGURAS – CAPÍTULO III

Fig. 1: Geographic and geological settings of the study area (highlighted at red squares).....	47
Fig. 2: Microscopic features, under SEM.....	53
Fig. 3: <i>Phytoherm</i> facies.	54
Fig. 4: <i>Shrub</i> facies.....	55
Fig. 5: <i>Stromatolite</i> facies.....	56
Fig. 6: Graphic with values of total porosity.	58
Fig. 7: Graphics of XRF (oxides more than 1% and oxides less than 1%) and XRD results from Taíka Site.....	60
Fig. 8: Graphics of XRF (oxides more than 1% and oxides less than 1%) and XRD results from Mimosa Site.	61
Fig. 9: Cross plot of stable Carbon and Oxygen isotopes data for Taíka and Mimosa samples.	62
Fig. 10: Carbon isotope spreads of major groups of bacteria and higher plants.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS – CAPÍTULO IV

Figura. 1: Localização da área de estudo no Sítio Mimosa, ao norte do município de Bonito.	76
Figura. 2: Geologia da Serra da Bodoquena, com separação da Formação Serra da Bodoquena (tufas)..	80
Figura. 3: Afloramento do sítio Mimosa, formado por tufas inativas, e perfil estratigráfico.	83
Figura. 4: Químioestratigrafia do afloramento analisado, com dados mineralógicos (DRX) e químicos (FRX).....	84
Figura. 5: Perfil isotópico do afloramento, com valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$	86
Figura. 6: : Palinomorfos identificados nas amostras do Sítio Mimosa.....	90

1. CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO

Depósitos de carbonatos, como os de tufas e travertinos, apresentam significativa importância para estudos paleoclimáticos (Kano *et al.*, 2003; Andrews e Brasier, 2005; Andrews, 2006; Liu *et al.*, 2010). Essas rochas apresentam assinaturas geoquímicas e deposicionais relacionadas a flutuações climáticas (Özkul *et al.*, 2013).

Tufas são o produto de precipitação de carbonato de cálcio relacionado com fluidos de temperatura próxima à temperatura ambiente. Comumente apresentam restos de micro e macrovegetais, invertebrados e bactérias (Pedley, 1990; Ford e Pedley, 1996). Essas rochas são formadas por uma combinação de processos orgânicos e inorgânicos (Ordóñez e García del Cura, 1983; Chafetz e Folk, 1984). A precipitação mineral ocorre devido ao desequilíbrio do estado de saturação do carbonato, relacionado com processos fotossintéticos e a perda de CO₂ da água para o ambiente, levando ao aumento de saturação de CO₃ e, assim, a precipitação de carbonato de cálcio (Arp *et al.*, 2001; Shiraishi *et al.*, 2010; Shiraishi, 2011). Mucilagens de EPS (*extracellular polymeric substances*), secretadas por microrganismos, possuem um papel fundamental na precipitação de carbonato, atuando como sítios de nucleação mineral (Merz-Preiß e Riding, 1999; Riding 2000; Shiraishi *et al.*, 2008; Pedley *et al.*, 2009; Dupraz *et al.*, 2009).

A presença de organismos microbianos, tais como bactérias, pode induzir ou influenciar biologicamente a mineralização de carbonatos (Dupraz *et al.*, 2009). A mineralização biologicamente induzida diz respeito ao processo ativo, onde tapetes microbianos podem alterar as condições físico-químicas do meio, provocando a precipitação de carbonato. Enquanto que a precipitação passiva da matéria orgânica é considerada como mineralização biologicamente influenciada (Dupraz *et al.*, 2009).

O fluido rico em carbonato de cálcio está diretamente relacionado com o tipo de depósito formado: travertinos (fluidos hidrotermais) ou tufas (fluidos com temperatura ambiente). Pentecost (1995) classificou esses depósitos segundo as suas composições isotópicas, relacionados com a origem do fluido. Os depósitos podem ser termogênicos, quando o CO₂ é originado do manto superior, ou meteogênicos, quando o CO₂ é proveniente da atmosfera ou do solo. No caso do estudo de rochas

carbonáticas continentais, a análise isotópica é de suma importância na caracterização do fluido formador e sua temperatura.

A região de Bonito (MS, Brasil) possui grandes depósitos de tufas do Quaternário, constituindo a Formação Serra da Bodoquena (Sallun Filho *et al.*, 2009; Oliveira, 2009; 2013). Essas rochas ocorrem comumente ao longo da rede de drenagens ou em meandros abandonados e antigas regiões alagadas. Esses depósitos apresentam-se em discordância erosiva com as rochas subjacentes do Grupo Corumbá. A formação de tufas pode estar relacionadas com a dissolução das rochas das formações Bocaina e Tamengo (Grupo Corumbá), sendo estas rochas provedoras de íons bicarbonato e carbonato (Corrêa *et al.*, 2011).

As descobertas de acumulações de petróleo em rochas carbonáticas microbiais do Cretáceo têm direcionado estudos sobre tufas e travertinos, por sua similaridade com as rochas reservatório de origem microbial. Rochas carbonáticas do Quaternário, tufas e travertinos, possuem diferenças substanciais quanto à gênese e o fluido formador destas rochas. A atuação de microrganismos e a relevância de processos bióticos na precipitação de tufas são pouco conhecidas. Com isso, este trabalho na região de Bonito (MS, Brasil) tem como principal objetivo compreender o ambiente deposicional e as fácies das tufas calcárias da Serra da Bodoquena (MS), reconhecer o tipo do fluido formador e sua temperatura, bem como testar a biogenicidade dessas rochas. Apesar de diversos trabalhos de cunho estratigráfico e, por vezes isotópico, das tufas calcárias de Bonito, MS (Brasil) (Boggiani *et al.*, 2002; Oliveira, 2009; Sallun Filho *et al.*, 2009; Ribeiro *et al.*, 2015) destaca-se a necessidade de um maior refinamento dos estudos faciológicos e geoquímicos dessas rochas.

1.2 JUSTIFICATIVA

Assim como os carbonatos travertinos, as tufas também apresentam grande semelhança com as rochas reservatório carbonáticas do Pré-Sal. Tufas assemelham-se com rochas do Pré-Sal por serem carbonatos continentais, apresentarem alta porosidade e altas taxas de precipitação. Sendo assim, essas rochas se tornaram alvo de estudos por parte de pesquisadores e de companhias de petróleo, por serem potenciais análogas às rochas reservatório *offshore*.

Destaca-se a necessidade de uma abordagem integrada com maior refinamento dos estudos facirológicos e geoquímicos de tufas na região de Bonito, MS. Os estudos de microporosidade aqui apresentados trazem uma contribuição inédita ao conhecimento das tufas da região de Bonito.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo compreender o tipo do fluido formador e o ambiente deposicional das tufas calcárias da Serra da Bodoquena (MS), bem como testar a biogenicidade dessas rochas.

Como objetivos específicos são citados:

- Caracterização das litofácies das tufas da Serra da Bodoquena – MS;
- Correlação de dados químicos (FRX), mineralógicos (DRX) e isotópicos com as litofácies encontradas;
- Caracterização e reconhecimento de diferentes tipos de porosidade (micro-CT, petrografia e MEV);
- Identificação de atividade microbiana durante a precipitação de calcita e aragonita (petrografia e MEV);
- Caracterização do tipo de fluido formador (isótopos de C e O);
- Identificação de palinomorfos e a relação desses com atividade microbiana (palinologia);
- Reconhecimento do ambiente deposicional das tufas.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está estruturada em cinco capítulos. O Capítulo I refere-se à parte introdutória, especificando os objetivos e as justificativas deste trabalho. O Capítulo II trata da metodologia utilizada para a realização deste trabalho, bem como revisões bibliográficas sobre a geologia regional e tufas calcárias. O Capítulo III refere-se ao artigo científico intitulado “*Modern Tufas of Bonito, MS, Brazil: Faciological aspects and geochemistry*”, o qual abordará todos os resultados obtidos desta pesquisa. O Capítulo III, redigido em inglês, seguiu as normas da revista internacional *Quaternary Research*,

para o qual será enviado para submissão. O quarto capítulo (Capítulo IV) refere-se ao artigo intitulado “*Geoquímica e Palinologia de tufas calcárias da região de Bonito, MS: implicações ambientais*”, enviado para a Revista de Geociências da UNESP. Este capítulo foi redigido seguindo as normas da revista. O Capítulo V contém uma nota englobando as considerações finais, fazendo uma abordagem conjunta dos capítulos I, II, III e IV.

1.5 REFERÊNCIAS

- Andrews, J.E., Brasier, A.T., 2005. Seasonal records of climatic change in annually laminated tufas: short review and future prospects. *Journal of Quaternary Science* 20(5), 411-421.
- Andrews, J.E., 2006. Paleoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: Synthesis and review. *Earth-Science Reviews* 75, 85-104.
- Arp, G., Reimer, A., Reitner, J., 2001. Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans. *Science* 292, 1701–1704.
- Boggiani P.C., Coimbra A.M., Gesicki A.L.D., Sial A.N., Ferreira V.P., Ribeiro F.B., Flexor J.M. 2002. Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS. *In: Schobbenhaus C., Campos D.A., Queiroz E.T., Winge M, Berbert-Born M.L.C. (eds.) Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*. Brasília, DNPM, p. 249-259.
- Chafetz H.S., Folk R.L. 1984. Travertines: depositional morphology and the bacterially constructed constituents. *Journal of Sedimentary Petrology*, 54:289-16.
- Corrêa, D., Auler, A.S., Wang, X., Edwards, R.L., Cheng H., 2011. Geomorphology and genesis of the remarkable Araras Ridge tufa deposit, Western Brazil. *Geomorphology* 134, 94-101.
- Dupraz C., Reid R.P., Braissant O., Decho A.W., Norman R.S., Visscher P.T. 2009. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews*, 96:141-162.
- Ford T.D., Pedley H.M. 1996. A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth Science Reviews*, 41:117-175.
- Kano, A., Matsuoka, J., Kojo, T., Fujii, H., 2003. Origin of annual laminations in tufa deposits, southwest Japan. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 191, 243-262.
- Liu, Z., Sun, H., Baoying, L., Xiangling, L., Wenbing, Y., Cheng, Z., 2010. Wet-dry seasonal variations of hydrochemistry and carbonate precipitation rates in a travertine-depositing canal at Baishuitai, Yunnan, SW China: Implications for the

- formation of biannual laminae in travertine and for climatic reconstruction. *Chemical Geology* 273, 258-266.
- Merz-Preiß, M., Riding, R., 1999. Cyanobacterial tufa calcification in two freshwater streams: ambient environment, chemical thresholds and biological processes. *Sedimentary Geology* 126, 103-124.
- Oliveira, E.C., 2009. Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 149 pp.
- Oliveira, E.C., 2013. Rochas Carbonáticas Continentais (Quaternário) do Pantanal Matogrossense e Adjacências. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 133 pp.
- Ordóñez, S., García del Cura, M.A., 1983. Recent and Tertiary fluvial carbonates in Central Spain. *Spec. Publs int. Ass. Sediment.* 6, 485-497.
- Özkul M., Kele S., Gökgöz A., Shen C., Jones B., Baykara M.O., Fórizs I., Németh T., Chang Y., Alçiçek M.C. 2013. Comparison of the Quaternary travertine sites in the Denizli extensional basin based on their depositional and geochemical data. *Sedimentary Geology*, **294**:179-204.
- Pedley H.M. 1990. Classification and environmental models of cool freshwater tufas. *Sedimentary Geology*, **68**:143-154.
- Pedley, M., Rogerson, M., Middleton, R., 2009. Freshwater calcite precipitates from *in vitro* mesocosm flume experiments: a case for biomediation of tufas. *Sedimentology* 56, 511-527.
- Pentecost A. 1995. The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor. *Quaternary Science Reviews*, **14**:1005-1028.
- Ribeiro L.M.A.L., Sawakuchi A.O., Wang H., Sallun Filho W., Nogueira L. 2015. OSL dating of Brazilian fluvial carbonates (tufas) using detrital quartz grains. *Quaternary International*, **362**:146-156.
- Riding, R., 2000. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms. *Sedimentology* 47, 179-214.
- Sallun Filho W., Karmann I., Boggiani P.C., Petri S., Cristalli P.S., Utida G. 2009. A Deposição de Tufas Quaternárias no Estado de Mato Grosso do Sul: Proposta de Definição da Formação Serra da Bodoquena. *Revista do Instituto de Geociência – USP*, **9**(3): 47-60.
- Shiraishi, F., Bissett, A., de Beer, D., Reimer, A., Arp, G., 2008. Photosynthesis, respiration and exopolymer calcium-binding in biofilm calcification (Westerhöfer and Deinschwanger Creek, Germany). *Geomicrobiology Journal* 25, 83-94.
- Shiraishi, F., Okumura, T., Takahashi, Y., Kano, A., 2010. Influence of microbial photosynthesis on tufa stromatolite formation and ambient water chemistry, SW Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 5289-5304.

Shiraishi, F., 2011. Photosynthesis-Induced Stromatolite Formation in the Freshwater Creeks. In: Reitner, J., Queric, N., Arp., G. (eds.) *Advances in Geobiology of Stromatolite Formation*, Lecture Notes in Earth Sciences 131, pp. 135-140.

2 CAPÍTULO II

2.1 LOCALIZAÇÃO

A área de estudo localiza-se ao norte do município de Bonito, Estado do Mato Grosso do Sul (MS) (Fig. 1), próximo aos rios Formoso e Mimoso. As seguintes coordenadas UTM definem a área deste projeto de mestrado: 550000; 7680000 – 554000; 7680000 – 550000; 7676000 – 554000; 7676000.

O acesso ao local pode ser feito pelas rodovias estaduais MS-178 e MS-345, além de estradas locais. Afloramentos descritos por Oliveira (2009) serviram como base para a escolha dos locais de estudo. Após a primeira etapa de campo, foram definidos dois locais de estudo: sítios Taíka e Mimosa (Fig. 2), os quais são localizados no Rio Mimoso.

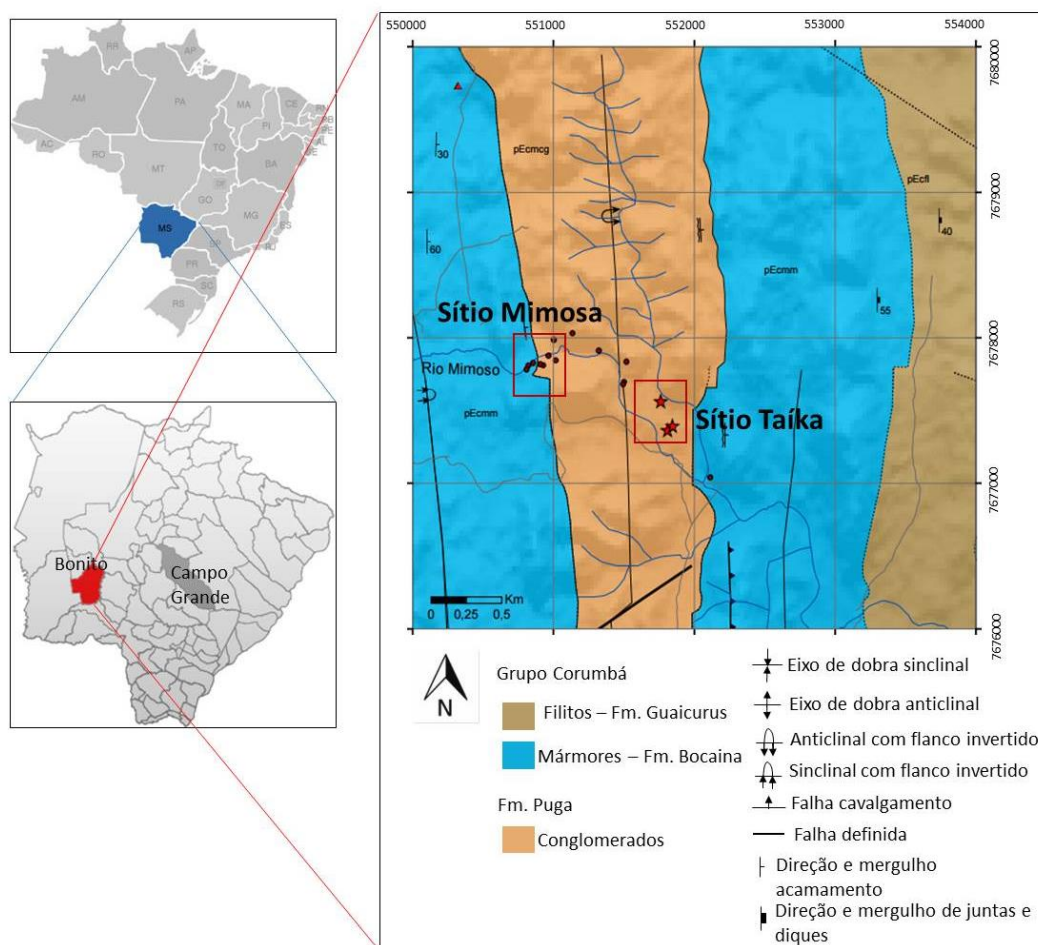


Fig. 1: Localização da área de estudo. Retângulos vermelhos destacam os dois sítios escolhidos para o trabalho: sítios Taíka e Mimosa. Modificado de Campanha *et al.*, 2011.



Fig. 2: Cascatas de pequeno porte, cachoeiras de grande porte e barreiras formadas pela precipitação de tufa calcária ativa. (A): Fotografia do Sítio Taíka, sítio 1; (B): Fotografia do Sítio Taíka, sítio 3; (C) Fotografia do Sítio Mimosa, sítio 1; (D) Fotografia do Sítio Mimosa, sítio 3.

2.2 GEOLOGIA DA ÁREA

Situada no Estado do Mato Grosso do Sul, a Serra da Bodoquena, com até 800 metros de altitude, alonga-se por cerca de 200 km na direção norte-sul, a sudoeste da Planície do Pantanal (Fig. 3). Localiza-se entre os paralelos 19°45' e 22°15' de latitude sul e entre 57°30' e 56°15' de longitude oeste (Sallun Filho *et al.*, 2009).

A Serra da Bodoquena consiste de um conjunto de cristas dispostas na direção norte-sul, fazendo parte do Planalto da Bodoquena (Sallun Filho *et al.*, 2009) (Fig. 4), na Faixa de Dobramentos Paraguai. A Faixa Paraguai é definida como uma unidade geotectônica Brasileira-Panafricana, a qual bordeja o Cráton Amazônico e o Bloco Rio Apa (Boggiani e Alvarenga, 2004).

Estratigraficamente, a faixa de dobramentos Paraguai pode ser dividida em três unidades. A unidade inferior, constituída por diamictitos e siltitos com seixos caídos (Grupo Cuiabá e Formação Puga), é datada do final do período Criogênico (Riccomini *et al.*, 2007). A unidade intermediária carbonática pertencente aos grupos Corumbá e Araras, ambos datados do Ediacarano e, por fim, a superior, siliciclástica, denominada Grupo Alto Paraguai, datada do intervalo Ediacarano-Cambriano (Alvarenga e Trompette, 1993; Riccomini *et al.*, 2007).

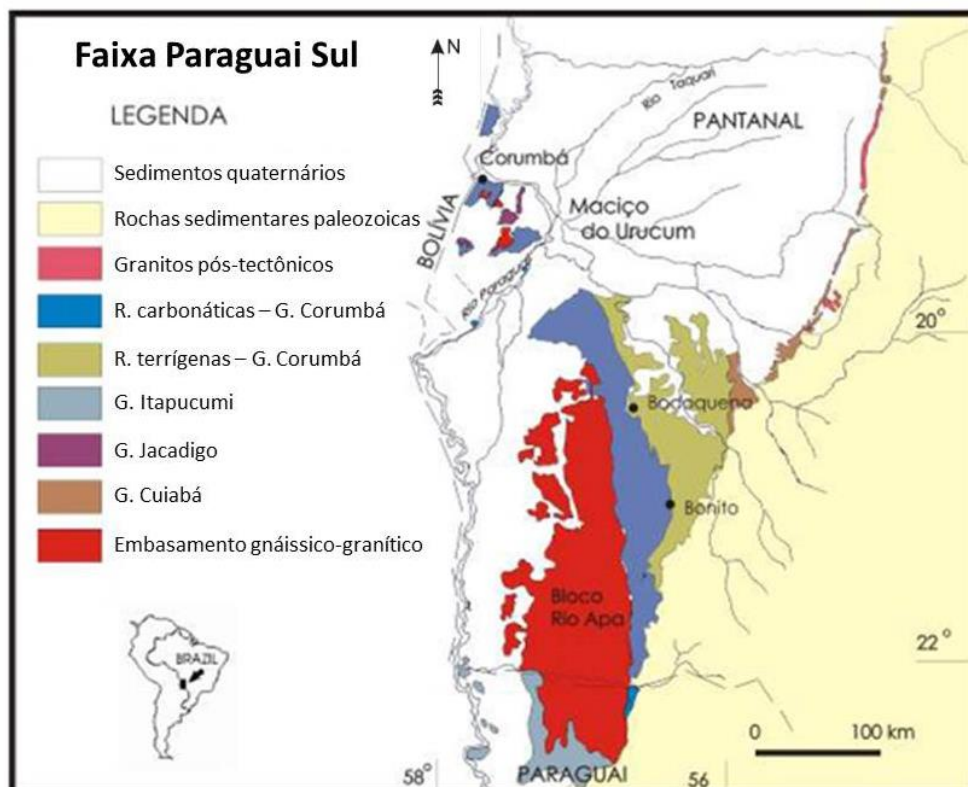


Fig. 3: Geologia simplificada da Serra da Bodoquena. Modificado de Oliveira (2009).

A Faixa Paraguai é constituída por metassedimentos dobrados e metamorfizados, que passam progressivamente para as coberturas sedimentares do Cráton Amazônico. Segundo trabalhos de Almeida (1984) a Faixa Paraguai foi dividida em três zonas estruturais: (1) cobertura sedimentar da plataforma, (2) zona externa dobrada com metamorfismo incipiente ou ausente, e (3) zona interna com metamorfismo de baixo grau e com intrusões graníticas (Alvarenga e Trompette, 1993).

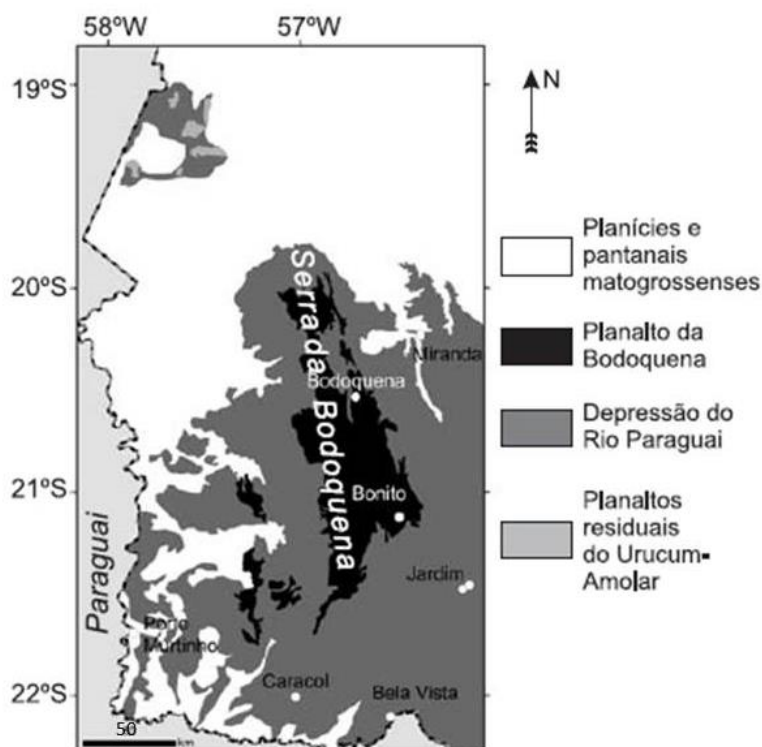


Fig. 4: Geomorfologia da Serra da Bodoquena. Modificado de Sallun Filho et al. (2009).

O Grupo Corumbá, de idade Ediacarana, é subdividido em cinco formações (Almeida, 1965; Boggiani, 1998). A base é formada por conglomerados, arenitos e pelitos das formações Cadiueus e Cerradinho; microbialitos dolomitizados da Formação Bocaina; pelitos carbonosos e calcários da Formação Tamengo, e, por fim, sedimentos pelíticos da Formação Guaicurus (Boggiani, 1998; Moraes, 2013).

A região de Cáceres (MT), situada na Serra das Araras, também apresenta depósitos tufáceos, porém neste caso as rochas carbonáticas do Grupo Araras são dissolvidas para que a precipitação das tufas ocorra (Corrêa e Auler, 2006; Oliveira, 2009; 2013; Corrêa *et al.*, 2011). Mas vale ressaltar que as rochas dos grupos Corumbá e Araras não possuem completa equivalência, pois apresentam conteúdos litológicos, paleontológicos e assinaturas isotópicas de carbono distintas (Boggiani e Alvarenga, 2004).

As primeiras descrições de rochas carbonáticas do Quaternário na região da Serra da Bodoquena foram feitas por Almeida (1965), posicionando essas rochas na Formação Xaraiés. Porém, a Formação Xaraiés é constituída por calcretes formados sob condições climáticas mais secas que as atuais e, provavelmente de idade pleistocênica (Oliveira, 2009; 2013). Sendo assim, as tufas calcárias, depositadas sob condições climáticas úmidas (Holoceno), não poderiam ser agrupadas na mesma formação (Oliveira, 2009; 2013). Para isso, Sallun Filho *et al.* (2009), definiram as tufas calcárias da Serra da Bodoquena como pertencente à Formação Serra da Bodoquena.

As tufas calcárias, pertencentes à Formação Serra da Bodoquena (Fig. 5), ocorrem distribuídas ao longo da rede de drenagens modernas e apresentam-se em discordância erosiva e angular com as rochas metassedimentares neoproterozoicas do Grupo Corumbá (Sallun Filho *et al.*, 2009; Oliveira, 2013). A Formação Serra da Bodoquena foi diferenciada em dois membros: Membro Rio Formoso, para os depósitos de tufas do tipo represa e cachoeiras (ativas ou não) e Membro Fazenda São Geraldo, para os depósitos micríticos (Sallun Filho *et al.*, 2009).

Datações de grãos detríticos de quartzo, associados às tufas da Formação Bodoquena, revelaram idades do Pleistoceno ($51,9 \pm 4,8$ a $150,3 \pm 35,9$ mil anos) para tufas inativas com alta taxa de recristalização. Enquanto que tufas ativas encontradas ao longo da rede de drenagens apresentaram idades mais novas, datadas do Holoceno ($0,8 \pm 0,1$ a $5,5 \pm 0,4$ mil anos) (Ribeiro *et al.*, 2015).

O Membro Rio Formoso reúne as tufas do tipo cachoeira e represa, onde a formação dessas rochas ocorre exclusivamente em canais fluviais ativos (Sallun Filho *et al.*, 2009). É bastante comum a presença de conchas e fragmentos de conchas, carapaças incrustadas de algas caráceas (macro-algas verdes), além de fragmentos de troncos e folhas (Boggiani *et al.*, 2002). O Membro Fazenda São Geraldo, por sua vez, é composto essencialmente por depósitos antigos de “micritas inconsolidadas”, presença de quartzo e gastrópodes. Estes depósitos ocorrem em planícies associadas com antigas regiões alagadas, lagos e meandros abandonados (Sallun Filho *et al.*, 2009).

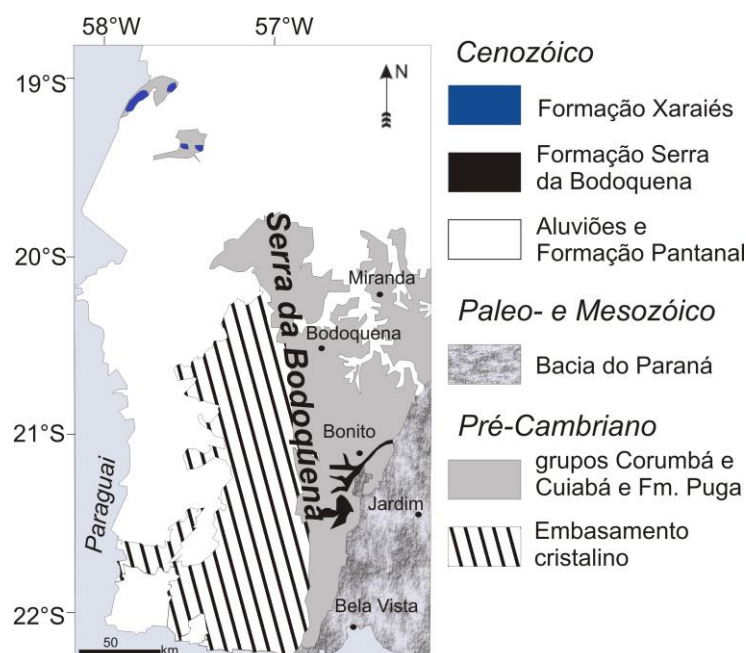


Fig. 5: Geologia da Serra da Bodoquena, com separação da Formação Serra da Bodoquena (tufas). Modificado de Sallun Filho *et al.* (2009).

As tufas da Serra da Bodoquena, incluindo as tufas da região de Bonito, estão inclusas no contexto deposicional e sedimentar do Pantanal (Fig. 3). O Pantanal é considerado a maior planície inundável do mundo. Trata-se de uma bacia sedimentar com geomorfologia esculpida no Terciário e remodelada no Quaternário (Assine, 2004), com ambiente de sedimentação fluvio-lacustrino bastante ativo atualmente. Neste contexto deposicional, a precipitação de tufas calcárias ocorre associada aos terrenos cársticos, sendo identificados os depósitos de tufas de Corumbá (MS), os da Serra da Bodoquena (MS) e os da Serra das Araras (MT) (Corrêa e Auler, 2006; Corrêa *et al.*, 2011).

2.3 ESTADO DA ARTE: MICROBIALITOS E TUFAS CALCÁRIAS

Depósitos carbonáticos formados pela ação e crescimento de micróbios, denominados microbialitos (Burne e Moore, 1987), são identificados em terrenos antigos do Arqueano ao recente. A presença desses microrganismos ocorre nos mais diferentes ambientes, inclusive em condições extremas. A mediação de microrganismos, dos domínios Bactéria e *Archaea*, na precipitação de carbonatos estendem-se desde recifes marinhos, tufas fluviais, travertinos e espeleotemas (Riding, 2000).

Substâncias EPS (*extracellular polymeric substances*) secretadas por microrganismos, dentre eles bactérias, cianobactérias e diatomáceas, possuem um papel fundamental na precipitação de carbonato, atuando como sítios de nucleação mineral (Riding 2000; Shiraishi *et al.*, 2008). Essas substâncias favorecem *habitats* propícios para comunidades microbiais, que se associam formando biofilmes (espessura submilimétrica) e tapetes microbiais (escala milimétrica). A litificação e a preservação de tapetes microbiais resultam em rochas carbonáticas chamadas de microbialitos.

Bactérias são responsáveis por dois processos relacionados com a precipitação de carbonatos: trapeamento de grãos (*trapping and binding*) e biomineralização. Os processos de trapeamento relacionam-se com grãos detríticos suspensos no fluído, que são capturados e ligados ao tapete microbial, pela ação de EPS. Camadas de EPS apresentam sítios carregados negativamente que se aderem aos íons de Ca^{2+} , sendo importantes para a nucleação mineral (Riding, 2000; Shiraishi *et al.*, 2008; Dupraz *et al.*, 2009). Já, a precipitação mineral ou biomineralização ocorre por aumento do estado de saturação do carbonato, precipitação induzida dentro de EPS, ou organomineralização (Riding, 2000). Processos fotossintéticos, feitos por cianobactérias e algas, provocam uma mudança no estado de equilíbrio do carbonato, a partir da retirada de CO_2 do ambiente por microrganismos, gerando um aumento do pH, e o consequente aumento de saturação de CO_3 (Shiraishi *et al.*, 2010; Arp *et al.*, 2001).

De acordo com Dupraz *et al.* (2009), processos biológicos que produzem precipitação de carbonatos são divididos em dois tipos principais: mineralização biologicamente induzida, resultante da interação entre atividade biológica e o ambiente de forma ativa; e, mineralização biologicamente influenciada, considerada um processo passivo de mineralização da matéria orgânica, a qual influencia a composição e a morfologia do cristal (Dupraz *et al.*, 2009).

Microbialitos podem ser divididos em diversas categorias, sendo que a participação microbial é essencial em sua formação, mas a preservação dos microrganismos calcificados nem sempre ocorre ou é identificada. Estromatolitos, leiolitos, trombolitos e dendrolitos constituem as categorias principais e são encontrados em ambiente aquáticos, normalmente marinhos. A definição de estromatólitos passou por diversas mudanças, sendo que para alguns estudiosos, eram consideradas apenas estruturas laminadas (Semikhatov *et al.*, 1979), enquanto que

para outros, remetiam à uma rocha microbial (Awramik e Margulis, 1974, citado por Riding, 2000). Kalkowski (1908) foi o pioneiro que denominou e atribuiu aos estromatolitos uma origem biológica microbiana e laminada. Após a definição do termo mais abrangente de microbialitos, como rochas organossedimentares, o termo estromatólito foi incluído como pertencente a este grupo, e definido como um depósito microbial, bentônico e laminado (Riding, 1991; 2000). Sendo assim, foram definidas as seguintes categorias de microbialitos, de acordo com a sua estrutura: estromatólito (laminado) (Kalkowski, 1908, citado por Riding, 2000), trombólito (coagulado) (Aitken, 1967), dendrólito (dendrítico) (Riding, 1991) e leiólito (afanítico ou maciço) (Braga *et al.*, 1995).

De acordo com a revisão de microbialitos feita por Riding (2000), tufas e travertinos (Fig. 6) são rochas carbonáticas continentais parcialmente microbiais, e estão diretamente relacionados com a precipitação bioquímica a depender do ambiente. O termo tufa e travertino é bastante controverso na literatura, sendo que diversos autores tentam diferenciá-los quanto ao fluido formador, fonte do dióxido de carbono ou quanto a aspectos mais descritivos. Ambas as variedades de carbonatos continentais, possuem depósitos preservados no Quaternário, mas o registro em depósitos mais antigos é fragmentado e comumente modificado devido a processos diagenéticos. Estes carbonatos geram registros importantes sobre ciclos sedimentológicos e paleontológicos (Capezzuoli *et al.*, 2014).

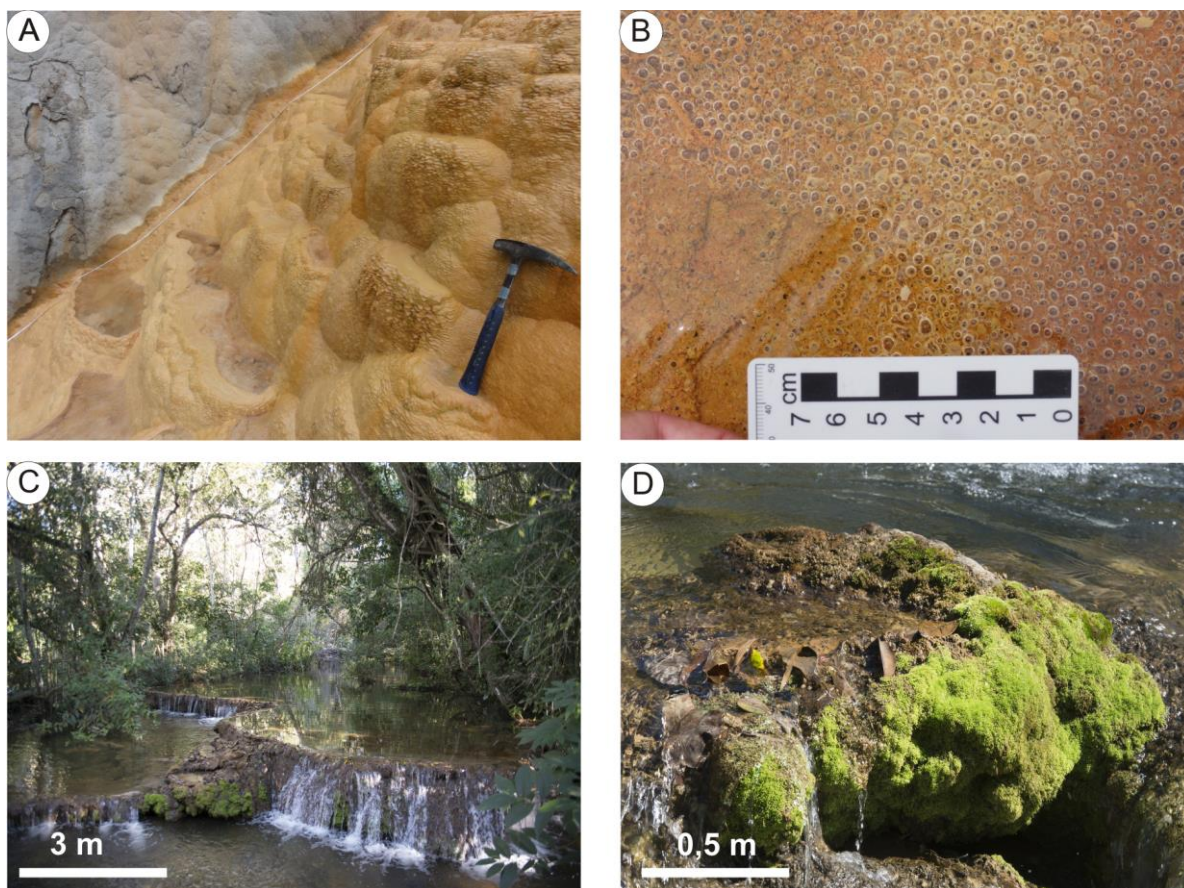


Fig. 6: (A) Fotografia de um sítio de precipitação de travertinos no Japão. Ambiente deposicional: piscinas e cascatas; (B) Fotografia de um sítio de precipitação de travertinos no Japão. Fácies: *bubbles*, formada pelo desprendimento de bolhas de O_2 ; (C) Fotografia de um sítio de precipitação de tufas em Bonito, Brasil. Ambiente deposicional: barragens e cascatas; (D) Fotografia de um sítio de precipitação de tufas em Bonito, Brasil. Fácies: *phytoherm tufa*, formada pela precipitação de carbonato de cálcio ao redor de fragmentos de plantas.

O termo travertino refere-se aos carbonatos formados por águas quentes que emergem de fontes termais (Guo e Riding, 1998). Carbonatos travertinos encontram-se associados a áreas tectonicamente ativas, sendo que falhas atuam como condutos para a ascensão de fluidos termais. Quando o fluido termal, rico em CO_2 e bicarbonato de cálcio, chega a superfície, ocorre redução da pressão, resfriamento e evaporação e, o consequente, processo de desgaseificação do dióxido de carbono, gerando a precipitação de travertinos ao redor da fonte (Guo e Riding, 1998; Riding, 2000; Capezzuoli *et al.*, 2014). Comparando-os com as tufas, os travertinos são considerados variedades de carbonatos cristalinos, desprovidos de fragmentos de plantas e invertebrados, com exceção de bactérias resistentes à presença de enxofre e às altas temperaturas (Pedley, 1990; Ford e Pedley, 1996; Capezzuoli *et al.*, 2014).

Estudos de Özkul e colaboradores (2002) definiram as litofácies para travertinos, levando em consideração a complexidade estrutural e textural destas rochas, sendo elas: 1) *crystalline crust*; 2) *shrub* (também definida por Chafetz e Guidry, 1999); 3)

pisólitos; 4) *paper thin-raft*; 5) *coated gas bubble*; 6) *reed* (traduzido para juncos); 7) litoclastos; 8) *pebbly travertines* (“travertino seixoso”) e, 9) paleosolo. Os ambientes deposicionais de travertinos são inferidos a partir da identificação das litofácies podendo ser em ambientes do tipo: rampa, depressão, *mound*, colina fissurada ou canal auto-construído (Özkul *et al.*, 2002). Já segundo Ford e Pedley (1996), a deposição de carbonatos travertinos ocorre basicamente em dois sistemas deposicionais: próximo a sistemas de falhas ou em terraços.

Tufa é o produto da precipitação de carbonato de cálcio a partir de águas frias (temperatura ambiente), geralmente contendo restos de micro e macrófitas, invertebrados e bactérias (Pedley, 1990; Ford e Pedley, 1996). Estas rochas apresentam aspecto esponjoso e alta porosidade, constituídas preferencialmente por calcita com cristais do tipo micrita a microesparita. Tufas relacionam-se diretamente com fluidos enriquecidos em carbonato de cálcio em áreas cársticas, que sofrem processo de desgaseificação em regiões de quebras de relevo ou em locais onde há diferenças de gradiente gerando turbulência e aumento da velocidade do fluxo (Andrews e Brasier, 2005; Capezzuoli *et al.*, 2014). Experimentos feitos por Pedley *et al.* (2009) com amostras de tufas em laboratório, comprovam que biofilmes dominados por cianobactérias e bactérias heterotróficas e, a presença de EPS são fundamentais para a precipitação biótica de tufas em ambientes alcalinos.

A grande complexidade faciológica, depende da atividade bacteriana, hidrologia, química da água e presença de componentes autóctones e alóctones, resultando em diferentes classificações (Tabela 1). Não existem trabalhos com propostas para classificações faciológicas que incluam travertinos e tufas (Capezzuoli *et al.*, 2014). Segundo Manzo e colaboradores (2012), tufas são classificadas em tufas estromatolíticas com laminações bem definidas, e tufas vacuolares com fragmentos autóctones e alóctones de plantas. Para Pedley *et al.* (1990) a aloctonia ou autoctonia dos componentes da rocha são fundamentais. As fácies: 1) *phytoherm boundstone* e 2) *phytoherm framestone*; são depósitos autóctones, e as fácies 3) *phytoclast tufa*; 4) *cyanolith “oncoidal” tufa*; 5) *intraclast tufa*; 6) *microdetrital tufa* e 7) *paleosols*, são depósitos alóctones. A diferença entre tufas e estromatólitos ainda não é bem clara, porém é possível reconhecer que estromatólitos *sensu stricto* podem ser considerados como uma fácies encontrada em ambientes alcalinos, marinhos e continentais, por vezes onde há a formação de tufas. Vários autores (Pedley, 1990; Ford e Pedley, 1996;

Shiraishi *et al.*, 2010; Manzo *et al.*, 2012) consideram tufas laminadas relacionadas com atividade microbial como tufas estromatolíticas ou *boundstones* e *framestones*.

Tabela 1: Classificações de tufas calcárias adaptado de Pedley, 1990; Ford e Pedley, 1996 e Manzo *et al.*, 2012.

Pedley, 1990	Depósito autóctone	
	<i>Phytoherm Framestone</i>	<i>Phytoherm boundstone</i>
	Fábrica formada por macrófitas eretas ou recumbentes semi-aquáticas. Colonizadas por biofilmes de cianobactérias, fungos e diatomáceas.	Cabeças de estromatólitos esqueletais. Formadas com íntima relação com cianobactérias.
	Depósitos de tufa clásticas	
	<i>Cyanolith</i>	
	<i>Phytoclast tufa</i>	<i>"oncoidal" tufa</i>
	Composto por folhas e fragmentos de galhos, transportados (alóctones), e que formam uma fábrica sustentada pelos grãos.	Estromatólitos sub-esféricos compostos por cianobactéria e franjas de cimento.
Ford e Pedley, 1996	<i>Intraclast tufa</i>	
	Associações de fragmentos de tufa detrital.	
	<i>Microdetrital tufa</i>	<i>Paleosols</i>
	1- Tufa micrítica: compõe lagos e depósitos pantanosos. Associada com briófitas ou preenchendo poros em fitohermas. 2- Tufa peloidal: micrita com pellets.	Formado pela variação do regime hidrológico e ação erosiva.
Manzo et al., 2012	Depósito alóctone	
	<i>Microdetrital tufa</i>	<i>Macrodetrital tufa</i>
	1- Tufa micrítica	1- Oncoidal and cyanolith tufa
	2- Tufa peloidal	2- Tufa intraclástica
	3- Tufa saprolítica	3- Phytoclast tufa
	4- Tufa litoclástica	4- Tufa litoclástica
	Depósito autóctone	
Manzo et al., 2012	<i>Phytoherm Framestone</i>	
	1- Stromatolith: camadas de boundstone com micrita e pelóides	
	2- Microherm shrubby: colônias de bactérias	
	3- Framestone true "reef": macrófitas misturado com cimento e micrita	
Manzo et al., 2012	<i>Vacuolar tufa</i>	<i>Stromatolitic tufa</i>
	Mistura de Phytoclast tufa e Framestone tufa.	Phytoherm boundstone tufa.

Os ambientes deposicionais das tufas podem ser definidos por sua proximidade da fonte hídrica designados como ambientes proximais e distais ou separados em modelos lacustres ou fluviais, porém ainda assim não há consenso entre os estudiosos. Estudos em diversos sítios de tufas na Europa e América do Norte, feitos por Pedley (1990) e Ford e Pedley (1996), propuseram ambientes diferenciados em: 1) modelo de surgência, com ambiente proximal e distal; 2) modelo de cascatas; 3) modelo fluvial, com ambiente fluvial entrelaçado e barragens; 4) modelo lacustrino e 5) modelo palustre (Fig. 7). Mais sucintamente, Manzo *et al.* (2012) separam os ambientes deposicionais de tufas do modelo fluvial do sul da Itália em barragens e piscinas. Capezzuoli e colaboradores (2014) separam os ambientes apenas em proximais da surgência e distais, sendo que barragens, pequenas corredeiras e cascatas podem acontecer em ambos os ambientes.

Segundo Pentecost (1995), os depósitos de tufas e travertinos podem ser classificados segundo suas composições isotópicas, relacionadas com a origem do fluido rico em bicarbonato de cálcio. Os depósitos tipo tufa podem ser meteogênicos, quando o CO₂ é proveniente do solo ou da atmosfera, correspondendo a valores depletados de $\delta^{13}\text{C}$ (-2 a -12‰ VPDB) (Pentecost, 1995; Capezzuoli *et al.*, 2014; Özkul *et al.*, 2013). Caso o CO₂ seja originado por processos relacionados com o manto superior, ou por eventos de hidrólise ou oxidação do carbono reduzido, ou por decarbonização de rochas carbonáticas, o depósito será classificado como termogênico. Depósitos termogênicos apresentam assinaturas isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ de -1 a +10‰ VPDB (Pentecost, 1995; Capezzuoli *et al.*, 2014; Özkul *et al.*, 2013). Pentecost (1995) também define os depósitos termometeogênicos, quando o fluido hidrotermal tem origem mista: o fluido que circula em subsuperfície é aquecido e retorna à superfície por fontes termais, porém contém apenas componentes meteóricos. Travertinos podem ser considerados como depósitos termogênicos ou termometeogênicos, a depender da influência da água meteórica.

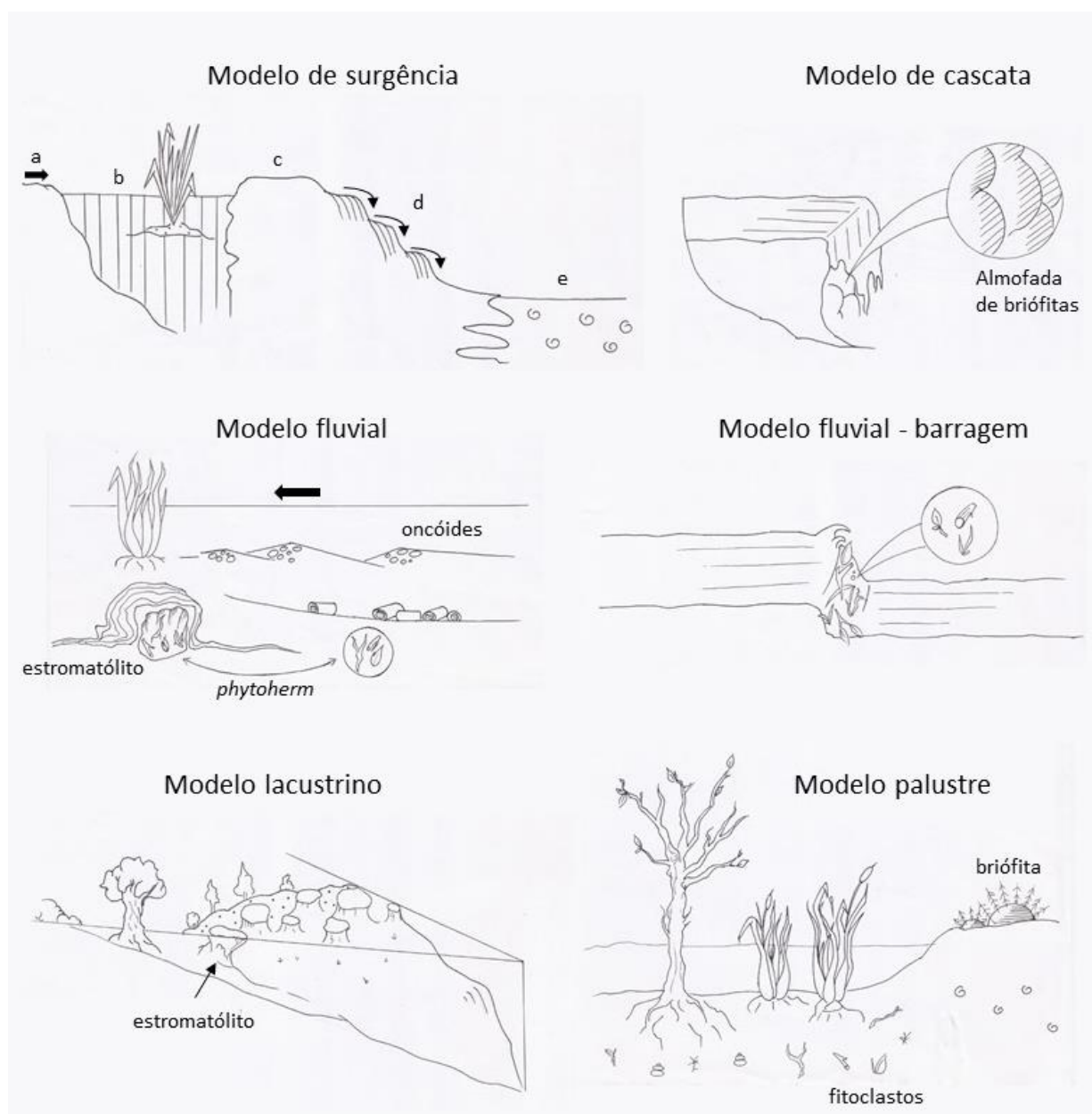


Fig. 7: Ambientes deposicionais adaptado de Pedley (1990). 1) Modelo de surgência: (a) ponto de surgência; (b) ambiente paludal; (c) terraço proximal; (d) terraços em forma de calhas; (e) tufa microdetrital com gastrópodes; 2) Modelo cascata; 3) Modelo fluvial, com formação de estromatólitos e *phytoherms*; 4) Modelo fluvial – barragem, formado por *phytoherm*; 5) Modelo lacustrino, com estromatólitos; 6) Modelo palustre.

2.4 MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa foi dividida em nove etapas: i) revisão bibliográfica; ii) atividades de campo; iii) caracterização mesoscópica das litofácies e ambientes deposicionais reconhecíveis das tufas, segundo classificação de Pedley (1990), Ford e Pedley (1996), Özkul *et al.* (2002) e Manzo *et al.* (2012); iv) análise em microscópio petrográfico; v) utilização das técnicas de Difractometria de raios X (DRX) e

Fluorescência de raios X (FRX) para obter dados mineralógicos e químicos; vi) análise de Isótopos de C e O por espectrometria de massa; vii) análise de porosidade por Microtomografia de raios X, viii) utilização de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para análise ultraestrutural e de microporosidade e ix) análise palinológica. Todas as etapas analíticas, incluindo a confecção de lâminas, foram realizadas no Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR) – UFPR, com exceção da análise palinológica que foi realizada na UNESP, campus Rio Claro, UNESPetro. A seguir, uma descrição detalhada das etapas i a ix.

2.4.1 Revisão bibliográfica

Durante essa primeira etapa do trabalho, diversos dados da bibliografia foram compilados e confrontados entre si para uma melhor compreensão a respeito de rochas carbonáticas do Quaternário, com um foco maior no estudo de tufas, bem como a geologia da Serra da Bodoquena – MS. Trabalhos como os de Boggiani (1998), Boggiani *et al.* (2002), Oliveira (2009) e Sallun Filho *et al.* (2009) foram de suma importância para estudos de geologia regional, com um foco maior sobre a região da Serra da Bodoquena.

2.4.2 Atividades de campo

Foram realizadas duas atividades de campo (29 de julho a 01 de agosto de 2015 e 25 a 29 de agosto de 2015), na região de Bonito – MS, visando a caracterização das estruturas e texturas dos depósitos de tufas, bem como observar os contatos litológicos com as rochas carbonáticas subjacentes do Grupo Corumbá. Os ambientes deposicionais de tufas ativas foram reconhecidos e detalhados durante as atividades de campo. Foram coletadas 43 amostras para análises petrográficas e geoquímicas.

2.4.3 Petrografia

O estudo petrográfico consistiu na descrição mesoscópica e microscópica das tufas, observando as características texturais, estruturais e composicionais das rochas carbonáticas. Também foram observados sinais de atividades microbianas nas amostras e aspectos de porosidades das rochas analisadas. A classificação faciológica

e de ambientes deposicionais das tufas foi feita inicialmente baseando-se na classificação de Pedley (1990), Ford e Pedley (1996) e Manzo *et al.* (2012). Foram analisadas ao total dez lâminas petrográficas confeccionadas no LAMIR.

2.4.4 Difratometria de raios X

As análises por Difratometria de raios X resultaram em dados mineralógicos. O uso do método RIR (Razões de Intensidades de Interferência) foi adotado para análises semi-quantitativas, obtendo-se valores indiretos para as quantidades mineralógicas das amostras.

A Difratometria de raios X resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só à identificação como também ao estudo da estrutura do material (Gomes, 1984). O método consiste na incidência de elétrons em um determinado cristal, em que os raios são dispersos (raios X) pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda, sendo que cada feixe difratado constitui uma reflexão. Sendo assim, a posição das reflexões e as intensidades relativas são características da estrutura cristalina do mineral (Gomes, 1984). A intensidade dessas medidas é apresentada em gráfico denominado difratograma.

O equipamento utilizado para obter resultados mineralógicos foi o difratômetro Panalytical, modelo EMPERYAN, com ânodo de Cu ($\text{Cu K}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ na geometria Thetax2Theta) e gerador de tensão e corrente ajustados para 40 kV e 40 mA, respectivamente.

2.4.5 Fluorescência de raios X

A análise por fluorescência de raios X resultou em dados quantitativos químicos. Os dados químicos obtidos foram relacionados com os resultados mineralógicos obtidos por DRX, para um melhor entendimento sobre a geoquímica das tufas.

Esta técnica consiste na irradiação e excitação de uma dada substância por meio de um feixe de elétrons, tendo como resultado a produção de uma radiação secundária (fluorescente) característica dos elementos químicos presentes na fase (Gomes, 1984). Obtendo-se os ângulos de reflexão e as intensidades da radiação

secundária, é possível identificar e quantificar os elementos químicos componentes do material analisado (Gomes, 1984).

Foi utilizado o equipamento Panalytical, modelo AXIOS MAX, onde foram analisados 10 óxidos (CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO e P₂O₅) e 4 elementos-traço (Sr, Ba, S e Cl). Complementarmente, nas análises de perda ao fogo (P.F.) ou LOI (*lost on ignition*) foram quantificados os voláteis que compõem a amostra.

2.4.6 Isótopos de Carbono e Oxigênio

Os estudos isotópicos de Carbono e Oxigênio têm como finalidade a identificação da origem do fluido formador das tufas, bem como relacionar os resultados isotópicos com as características do paleoambiente vigente durante a precipitação das tufas.

A espectrometria de massa é a técnica analítica utilizada para identificar e quantificar moléculas e átomos de uma substância com base na massa dos isótopos. O espectrômetro que utiliza o sistema de entrada duplo é o espectrômetro de massas para razão isotópica (*isotope ratio mass spectrometer*) ou IRMS (Rodrigues e Fauth, 2013).

A análise da razão isotópica do carbono e oxigênio é feita em relação ao padrão CO₂ calibrado internacionalmente. Os resultados são emitidos em relação ao padrão PDB (*Pee Dee Belemnite*) original, o qual se refere ao fóssil *belemnite* da Formação *Pee Dee*, do Cretáceo, localizada na Carolina do Sul, EUA. Este material de referência é utilizado em estudos de carbonatos de baixas temperaturas (Hoefs, 2009).

As análises isotópicas foram realizadas no equipamento GasBench II e Espectrômetro de massa Thermo Delta V Advantage com fluxo contínuo.

2.4.7 Microtomografia de raios X

A microtomografia de raios X baseia-se no princípio em que o objeto é posicionado entre uma fonte e um detector de raios X. São capturadas milhares de radiografias de diferentes ângulos de rotação, de 0° a 360°, do objeto analisado. Esta análise é utilizada para estudo de porosidade, permeabilidade e para estudos petrográficos em 3D (Cnudde *et al.*, 2006).

Trata-se de uma técnica não destrutiva, onde é possível a análise de centenas de seções microtomográficas com uma resolução espacial inferior a 10µm, a visualização tridimensional interna das amostras, além de quantificações de volume e/ou área (Reis Neto *et al.*, 2011, Cnudde *et al.*, 2006).

Amostras previamente selecionadas das fácies descritas foram cortadas em prismas de aproximadamente 1,0 cm x 4,0 cm. Para análises quantitativas de porosidade e permeabilidade e um modelo em 3D foi utilizado o microtomógrafo modelo SkyScan raios X 1172 com os seguintes parâmetros: potencial de 90kV, corrente de 112 µA e 12,8 8µm/pixel resolução.

2.4.8 Microscópio Eletrônico De Varredura

O princípio da microscopia eletrônica é a irradiação da amostra por um fino feixe de elétrons, onde os elétrons retroespalhados e elétrons secundários são emitidos após a interação do feixe com o material (Dedavid *et al.*, 2007). Essas radiações forneceram informações características sobre a amostra, como detalhamento de ultraestrutura, cristalografia do cristal e composição química, além de imagens virtuais de porosidade inter e intragranular. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) se apresenta como a técnica mais adequada para a determinação de pequenos detalhes estruturais, pois permite alcançar aumentos superiores ao da microscopia ótica.

A observação de amostras de tufas sob MEV, modelo JEOL JSM-6010LA, tem como principal objetivo a identificação de estruturas microbianas, como o EPS (*extracellular polymeric substances*) e filamentos fósseis de cianobactérias, além de complementar o estudo de porosidade.

2.4.9 Palinologia

O estudo palinológico se fez necessário para identificar os grãos de pólen, esporos, fungos e demais microfósseis nas amostras coletadas. A identificação relativa dos espécimes auxiliou na compreensão do paleoclima vigente durante a deposição das rochas.

O procedimento para análise palinológica foi diferenciado, já que as amostras de tufas contêm quase que unicamente carbonato. As amostras passaram por processos de trituração, peneiramento, ataque com HCl 40% e constantes processos de lavagem.

A decantação dos minerais é feita de forma forçada em centrífuga. Os palinomorfos são depositados em lamínula de vidro e deixados para secar em temperatura ambiente e, por fim, cola-se a lamínula à lâmina. Os palinomorfos foram analisados sob microscópio óptico, dotado de luz branca (luz transmitida) e luz ultravioleta (fluorescência). No caso do UNESPetro, utilizou-se o Microscópio Leica DM 2500P dotado de câmera digital DFC 310FX.

2.5 REFERÊNCIAS

- Aitken J.D. 1967. Classification and environmental significance of cryptalgal limestones and dolomites, with illustrations from the Cambrian and Ordovician of Southwestern Alberta. *Journal of Sedimentary Petrology*, **37**:1163-1178.
- Almeida F.F.M. 1965. Geologia da Serra da Bodoquena (Mato Grosso). Rio de Janeiro, DNPM/DGM, Boletim 219, 96 p.
- Almeida F.F.M. 1984. Província Tocantins – setor sudoeste. *In*: Almeida F.F.M., Hasui Y. (eds) O Pré-Cambriano do Brasil. São Paulo, Blücher, p. 265-281.
- Alvarenga C.J.S., Trompette R. 1993. Evolução Tectônica Brasileira da Faixa Paraguai: A Estruturação da Região de Cuiabá. *Revista Brasileira de Geociências*, **23**(1): 18-30.
- Andrews J.E., Brasier A.T. 2005. Seasonal records of climatic change in annually laminated tufas: short review and future prospects. *Journal of Quaternary Science*, **20**(5):411-421.
- Arp G., Reimer A., Reitner J. 2001. Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans. *Science*, **292**:1701–1704.
- Assine M.L. 2004. A Bacia Sedimentar do Pantanal Mato-Grossense. *In*: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro A.D.R., Brito-Neves B.B. (eds.) *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, Beca Editora, 2004, p. 61-74.
- Boggiani P.C. 1998. *Análise Estratigráfica da Bacia Corumbá (Neoproterozoico) – Mato Grosso do Sul*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 193 p.
- Boggiani P.C., Coimbra A.M., Gesicki A.L.D., Sial A.N., Ferreira V.P., Ribeiro F.B., Flexor J.M. 2002. Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS. *In*: Schobbenhaus C., Campos D.A., Queiroz E.T., Winge M, Berbert-Born M.L.C. (eds.) *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*. Brasília, DNPM, p. 249-259.
- Boggiani P.C., Alvarenga C.J.S. 2004. Faixa Paraguai. *In*: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro A.D.R., Brito-Neves B.B. (eds.) *Geologia do Continente Sul-Americano*:

- Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, Beca Editora, 2004, p. 113-121.
- Braga J.C., Martin J.M., Riding R. 1995. Controls on microbial dome fabric development along a carbonate-siliciclastic shelf-basin transect, Miocene, SE Spain. *Palaos*, **10**:347-361.
- Burne R.V., Moore L.S. 1987. Microbialites: organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaos*, **2**:241-254.
- Campanha G.A.C., Sallun Filho W., Zuquim M.P.S. 2011. A Faixa de Dobramento Paraguai na Serra da Bodoquena e Depressão do Rio Miranda, Mato Grosso do Sul. *Revista do Instituto de Geociências - USP*, **11**(3): 79-96.
- Capezzuoli E., Gandin A., Pedley M. 2014. Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: The state of the art. *Sedimentology*, **61**:1-21.
- Chafetz H.S., Guidry S.A. 1999. Bacterial shrubs, crystal shrubs, and ray-crystal shrubs: bacterial vs. abiotic precipitation. *Sedimentary Geology*, **126**:57-74.
- Cnudde V., Masschaele B., Dierick M., Vlassenvroeck J., Hoorebeke L.V., Jacobs P. 2006. Recent progress in X-ray CT as a geosciences tool. *Applied Geochemistry*, **21**:826-832.
- Corrêa D., Auler A.S. 2006. Caracterização, cronologia e gênese das tufas da Serra das Araras, Mato Grosso. In: 1º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal, Campo Grande, Brasil. Embrapa Informática Agropecuária/INPE, p. 165-174.
- Corrêa D., Auler A.S., Wang X., Edwards R.L., Cheng H. 2011. Geomorphology and genesis of the remarkable Araras Ridge tufa deposit, Western Brazil. *Geomorphology*, **134**:94-101.
- Dedavid B.A., Gomes C.I., Machado G. 2007. *Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras*. Porto Alegre, EDIPUCRS, 60 p.
- Dupraz C., Reid R.P., Braissant O., Decho A.W., Norman R.S., Visscher P.T. 2009. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews*, **96**:141-162.
- Ford T.D., Pedley H.M. 1996. A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth Science Reviews*, **41**:117-175.
- Gomes C.B., Formoso M.L.L., Trescases J.J., Dutra C.V. (eds.) 1984. *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à Geologia*. São Paulo, Edgard Blücher LTDA, 218p.
- Guo L., Riding R. 1998. Hot-spring travertine facies and sequences, Late Pleistocene, Rapolano Terme, Italy. *Sedimentology*, **45**:163-180.
- Hoefs J. 2009. *Stable Isotope Geochemistry*. Berlin, Springer, 285 p.

- Manzo E., Perri E., Tucker M.E. 2012. Carbonate deposition in a fluvial tufa system: processes and products (Corvino Valley – southern Italy). *Sedimentology*, **59**:553-577.
- Morais L.P.C. 2013. *Paleobiologia da Formação Bocaina (Grupo Corumbá), Ediacarano, Mato Grosso do Sul*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 132 p.
- Oliveira E.C. 2009. *Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 149 p.
- Oliveira E.C. 2013. *Rochas Carbonáticas Continentais (Quaternário) do Pantanal Matogrossense e Adjacências*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 133 p.
- Özkul, M., Varol B., Alçiçek M.C. 2002. Depositional environments and petrography of Denizli travertines. *Mineral Res. Expl. Bul.*, **125**:13-29.
- Özkul M., Kele S., Gökgöz A., Shen C., Jones B., Baykara M.O., Fórizs I., Németh T., Chang Y., Alçiçek M.C. 2013. Comparison of the Quaternary travertine sites in the Denizli extensional basin based on their depositional and geochemical data. *Sedimentary Geology*, **294**:179-204.
- Pedley H.M. 1990. Classification and environmental models of cool freshwater tufas. *Sedimentary Geology*, **68**:143-154.
- Pedley M., Rogerson M., Middleton R. 2009. Freshwater calcite precipitates from *in vitro* mesocosm flume experiments: a case for biomediation of tufas. *Sedimentology*, **56**:511-527.
- Pentecost A. 1995. The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor. *Quaternary Science Reviews*, **14**:1005-1028.
- Reis Neto J.M., Fiori A.P., Lopes A.P., Marchese C., Pinto-Coelho C.V., Vasconcellos E.M.G., Silva G.F., Secchi. R. 2011. A microtomografia computadorizada de raios x integrada à petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas. *Revista Brasileira de Geociências*, **41**(3):498-508.
- Ribeiro L.M.A.L., Sawakuchi A.O., Wang H., Sallun Filho W., Nogueira L. 2015. OSL dating of Brazilian fluvial carbonates (tufas) using detrital quartz grains. *Quaternary International*, **362**:146-156.
- Riccomini C., Nogueira A.C.R., Sial A.N. 2007. Carbon and oxygen isotope geochemistry of Ediacaran outer platform carbonates, Paraguay Belt, central Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **79**(3):519-527.
- Riding R. 1991. Classification of microbial carbonates. *In: Calcareous Algae and Stromatolites* (ed. By R. Riding). Springer-Verlag, Berlin, p. 21-51.
- Riding R. 2000. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms. *Sedimentology*, **47**:179-214.

- Rodrigues G.B., Fauth G. 2013. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios. *Terrae Didática*, **9**:34-49.
- Sallun Filho W., Karmann I., Boggiani P.C., Petri S., Cristalli P.S., Utida G. 2009. A Deposição de Tufas Quaternárias no Estado de Mato Grosso do Sul: Proposta de Definição da Formação Serra da Bodoquena. *Revista do Instituto de Geociências, USP*, **9**(3): 47-60.
- Semikhatov M.A., Gebelein C.D., Preston C., Awramik S.M., Benmore W.C. 1979. Stromatolite morphogenesis – progress and problems. *Can. J. Earth Sci.*, **16**:992-1015.
- Shiraishi F., Bissett A., de Beer D., Reimer A., Arp G. 2008. Photosynthesis, respiration and exopolymer calcium-binding in biofilm calcification (Westerhöfer and Deinschwanger Creek, Germany). *Geomicrobiology Journal*, **25**:83-94.
- Shiraishi F., Okumura T., Takahashi Y., Kano A. 2010. Influence of microbial photosynthesis on tufa stromatolite formation and ambient water chemistry, SW Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**:5289-5304.

3. CAPÍTULO III – “*Modern Tufas of Bonito region, Brazil: Faciological and geochemistry aspects*”

Jéssica Thaís Ferreira Oste ^{a,*}, Almério Barros França ^a, Leonardo Fadel Cury ^a, Fumito Shiraishi ^b, Jiro Asada ^c, Anelize Manuela Bahniuk ^a

^a Federal University of Parana, Brazil.

^b Hiroshima University, Japan.

^c INPEX Tokio, Japan.

* Corresponding author. Postgraduate Program in Geology; Polytechnic Centre, Federal University of Parana, Brazil.

E-mail address: jessica.oste@gmail.com

[Phone number: +55 \(41\) 99921-9427](tel:+5541999219427)

¹ This chapter will be submitted to Quaternary Research, by: Oste, J.T.F., França, A.B., Cury, L.F., Shiraishi, F., Asada, J., Bahniuk, A.M.

ABSTRACT

Tufas are continental carbonate rocks precipitated from a bicarbonate enriched fluid at surface temperature. The genesis of tufas is related to physical, chemical, and biological processes. Tufas from the Serra da Bodoquena Formation in Bonito region, Brazil, were investigated in this research project looking for the geochemical characteristics of the original hydrological system and the geological aspects from the depositional environment. Macro and microscopic analysis were also focused on the biogenecity of carbonate tufas from the Bonito region. Tufa samples were collected in two locations in Bonito, named Taíka and Mimosa sites. Field descriptions and microscopic analysis provided the following facies and environmental classification: *stromatolites*, *phytohermal tufa*, and *shrubs*, displaced in pools, barriers and cascade or waterfalls. XRD and XRF data indicated the carbonate composition predominantly of calcite and, locally, the presence of detrital quartz. A depletion of the $\delta^{18}\text{O}$ indicates a fluid of meteoric origin, which is compatible with the literature for tufas. Low values of $\delta^{13}\text{C}$ are related to photosynthetic processes and the highly negative $\delta^{13}\text{C}$ values are related to groundwater enriched with light soil carbon. SEM images revealed calcified autotrophic prokaryotes, such as filamentous cyanobacteria, coccoid and calcified organic mucilage from extracellular polymeric substance (EPS). The study of continental tufa carbonates at Serra da Bodoquena Hill provides insights for the better understanding of the paleo-environment of non-continental carbonates from the offshore Pre-salt system.

Keywords: Tufas; Quaternary; Serra da Bodoquena; Rio Formoso Member; Stromatolites; Carbonatic facies; Stable Isotopes; Scanning Electron Microscope; X ray Microtomograph.

Introduction

Carbonate rocks showing evidences of microorganisms activity during the deposition are described in old rock samples from the Archean (3.47 Billion years) and recognized nowadays in all modern water systems with carbonate deposition. Some of these environments are submitted to extreme conditions of temperature, pressure, salinity, alkalinity or acidity. The mediation of prokaryotes cells from the Bacteria and Archaea domains, are responsible for carbonate precipitation in marine and lacustrine systems, fluvial tufa, travertines and speleothems (Riding, 1991; Riding, 2000). Extracellular polymeric substances (EPS) are widely secreted by microorganisms, and display a major role on carbonate precipitation, acting as mineral nucleation (Merz-Preiß and Riding, 1999; Riding 2000; Shiraishi et al., 2008; Pedley et al., 2009; Dupraz et al., 2009). Most deposits of tufa and travertine are the result of both inorganic and organic processes (Ordóñez and García del Cura, 1983; Chafetz and Folk, 1984; Viles and Goudie, 1990). The mineral precipitation occurs when a certain degree of supersaturation of carbonate and calcium ions is achieved, leading to the precipitation through organomineralization (Riding, 1991; Riding, 2000, Dupraz et al., 2009). Photosynthetic processes, related to cyanobacteria and algae, promote disequilibrium in the carbonate state, due to uptake of CO_2 by microbes from the water, leading to a pH increase and therefore, rising the CO_3 saturation (Arp et al., 2001; Shiraishi et al., 2010; Shiraishi, 2011).

Biological processes lead to two main types of carbonate precipitation: *biologically induced mineralization*, resulting from the interaction of biological activity and the environment in an active way; *biologically influenced mineralization* as a passive mineralization of organic matter, which influences crystal morphology and composition (Dupraz et al., 2009).

Carbonate deposits, such as tufas and travertines, present great relevance to paleoclimatic studies (Kano et al., 2003; Andrews and Brasier, 2005; Andrews, 2006; Liu et al., 2010). Tufas and travertines have geochemical and depositional signatures that might be related to climatic fluctuation (Özkul et al., 2013; Andrews and Brasier, 2005). Tufas are the product of calcium carbonate precipitation related to fresh water at ambient temperature, containing micro and macrophyte remains, invertebrates and bacteria (Pedley, 1990; Ford and Pedley, 1996). Tufas commonly are associated to fluids running through karstic areas (source of fluids enriched in bicarbonate) and submitted to CO_2 outgassing mostly when substrate gradient changes or fluid flow velocity increases (Merz-Preiß and Riding, 1999; Andrews and Brasier, 2005; Capezzuoli et al., 2014).

The Bonito region in Mato Grosso do Sul State, Brazil contains large tufa deposits of Quaternary age, composing the Serra da Bodoquena Formation (Sallun Filho et al., 2009; Oliveira, 2009, 2013). The tufas occur mostly along rivers and creeks or in abandoned meanders in the karstic system of the Corumba Group. A dissolution process occurs in the Bocaina and Tamengo formations which are important to the formation of tufas, once the Bocaina and Tamengo formations disclose old age carbonate layers considered the source of bicarbonate ions (Oliveira, 2013).

Recent super-giant oil discoveries in non-marine carbonate rocks have directed studies into tufas and travertines because of their similarities with the reservoir rocks of the Aptian Pre-Salt. The performance of microorganisms and the relevance of biotic processes in tufa precipitation still need knowledge improvement in order to better understand processes and products in each sub-environment of the overall Tufa system. Thereby, the present work in Bonito region contribute to the understanding of the hydrological system and the depositional environment, as well as register the biogenecity of calcareous tufas in the Serra da Bodoquena. Besides the amount of

stratigraphic work and isotopic analysis of calcareous tufas of Bonito (Boggiani et al., 2002; Oliveira, 2009; Sallun Filho et al., 2009; Ribeiro et al., 2015), it is important to emphasize the need for a greater refinement of faciological and geochemical studies of tufas of that region.

Geological Setting

Located southwest of the Pantanal wetlands in the State of Mato Grosso do Sul, Brazil, the Serra da Bodoquena Hill (Fig. 1), up to 800 meters high, extends for 200 km in the north-south direction (Sallun Filho et al., 2009). The Serra da Bodoquena, within the Paraguai Fold Belt, is part of the Bodoquena Plateau, composed of a set of north-south trending mountains (Sallun Filho et al., 2009). The Paraguai Fold Belt is a Brazilian-Panafrican tectonic unit, bordering the Amazon craton and the Rio Apa block (Boggiani and Alvarenga, 2004). Stratigraphically, this tectonic unit is subdivided into three other units: the lowermost part, formed by glaciogenic turbidites of the Cuiaba Group and Puga Formation; carbonates of the Araras and Corumba groups, and siliciclastic rocks of the Alto Paraguai Group (Alvarenga and Trompette, 1993).

The Corumba Group is subdivided into four units. 1) The basal unit is composed of conglomerates, sandstones and lutites (Cadiueus and Cerradinho formations); 2) dolomites of the Bocaina Formation; 3) carbonate mudstones and limestones of Tamengo Formation; 4) lutites of the Guaicurus Formation (Boggiani, 1998). Carbonate rocks from the Corumba Group (Ediacaran Age) (Boggiani et al., 1993) are of great relevance for they are the source of CaCO_3 to the modern tufa formation.

The tufas belonging to the Serra da Bodoquena system, spread along rivers and creeks (Boggiani et al., 2002; Sallun Filho, 2005; Sallun Filho et al., 2009; Oliveira,

2009, 2013) covering an erosive and angular unconformity with the underlying rocks of the Corumba Group. The Serra da Bodoquena Formation is subdivided into two members: The Rio Formoso Member and the Fazenda São Geraldo Member (Sallun Filho et al., 2009). The tufa deposits, either active or not, preserved in barriers and cascades, are included in the Rio Formoso Member. The lateral micritic muds are part of the Fazenda São Geraldo Member (Sallun Filho et al., 2009).

Elements as cascades and barrier tufas of the Rio Formoso Member occur exclusively in river channels (Sallun Filho et al., 2009). It is quite common the presence of shells of gastropods and ostracods, caraceae algae (macro green algae) or mosses, leaves and branch fragments incrustated by carbonate (Boggiani et al., 2002).

Micritic unconsolidated mud deposits from the Fazenda São Geraldo Member occur in ancient wetlands, lakes and abandoned meanders (Boggiani *et al.*, 2002; Sallun Filho, 2005; Sallun Filho et al., 2009).

Materials and methods

Despite many works about continental carbonates, such as travertines and tufas, there is no a widely accepted classification for tufas. According to Pedley (1990), tufas deposits are classified as autochthonous and allochthonous. According to Manzo *et al.* (2012), tufas are classified into two main facies: stromatolitic tufa and vacuolar tufa, without a clear distinction on grain provenance. Some facies described by Guo and Riding (1998) within Rapolano travertines, in Italy, are similar to tufa facies of Bonito. For many authors (Ordóñez and García del Cura, 1983; Pedley, 1990; Ford and Pedley, 1996; Shiraishi et al., 2010; Manzo et al., 2012; Vásquez-Urbez et al., 2012) laminated

tufa related to microbial activity generally are considered as stromatolitic tufa, boundstones or framestones.

An integrated approach using the classifications of Pedley (1990), Chafetz and Guidry (1999), Manzo et al. (2012) and Vásquez-Urbez et al. (2012) was applied here for the faciological description of the Bonito's tufas. The sedimentary facies were also related to older classifications for carbonate rocks, such as Dunham (1962) and Embry and Klovan (1971).

Two sites, named Taika and Mimosa, have been chosen for the present work, located in the Mimoso River, near the town of Bonito in Mato Grosso do Sul State, Brazil (Fig. 1.). The Taika site was subdivided into three sampling sites. The Mimosa site has four sample locations, three of them in active tufa deposits, and one of them in inactive tufas. The tufa samples belong to the Rio Formoso Member.

Depositional environment of the active tufa precipitation was described during field campaigns when 25 samples were collected for laboratory analysis in LAMIR – Federal University of Parana. The petrographic study comprised mesoscopic and microscopic description using hand lenses and a petrographic microscope (Axio Zeiss Imager A.2) linked to a camera (AxioCam MRc) for image captions. Additional petrographic studies and porosity analysis were obtained in a microtomograph model SkyScan X ray 1172 (90kV potential; 112 μ A current, 12,8 μ m/pixel resolution and 2000x1336 camera resolution) for 3D imaging, and the Scanning Electron Microscopy (SEM) produced by the equipment model JEOL JSM-6010LA.

Geochemical and mineralogical analysis were realized with the following equipments: i) diffractometer Panalytical, EMPERYAN model with Cu anode (Cu K α 1= 1,5406 Å at geometry Thetax2Theta) and use of RIR (Reference Intensity Ratio) method for semi-quantitative analysis; ii) Panalytical X ray fluorescence, AXIOS MAX model, for ten major oxides and four trace elements and, LOI (lost on ignition) analysis; iii)

equipment GasBench II and mass spectrometer Thermo Delta V Advantage for isotopic studies of ^{13}C and ^{18}O continuum flow.

A total of 12 thin sections were described, 49 samples were submitted to with X ray Diffraction (XRD), X ray Fluorescence (XRF) and isotopic analysis; 10 cubes of samples with 1 cm³ submitted to X ray microtomograph and 6 samples analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM).

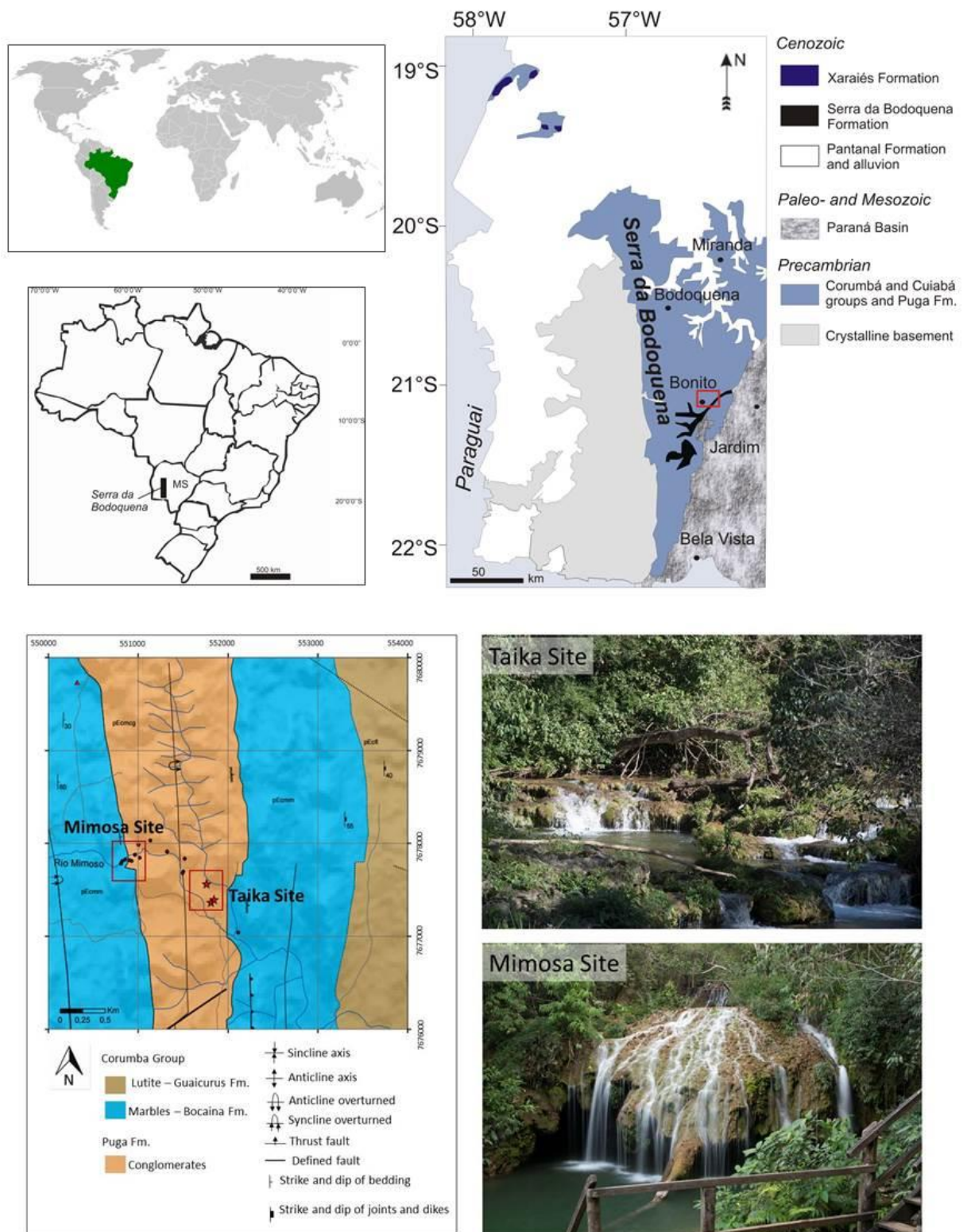


Fig. 1: Geographic and geological settings of the study area (highlighted at red squares). Modified from Campanha et al., 2011.

Results

Active and inactive tufas of the Rio Formoso Member predominate in Northern part of the city of Bonito, where the carbonate precipitation occurs at waterfalls, pools and small natural dams, along rivers and creeks. Both sites, Taika and Mimosa, belong to the Rio Formoso Member, displaying stromatolitic tufas and phytoherms. In the southern portion of Bonito predominates micritic peloidal sediment (unconsolidated and soft tufa), deposited in flooded areas or oxbow lake environments of the Fazenda Sao Geraldo Member.

Generally in field descriptions, carbonate deposition predominates in waterfalls and small cascades, where the turbulence of the water is higher, indicating the process of CO₂ degassing as the major responsible for carbonate precipitation in both, Taika and Mimosa sites. Some, waterfall walls and cascades are recovered by mosses (bryophytes) and/or leaves and branches, all impregnated by carbonate. In pools, where the water is stagnated it predominates unconsolidated peloidal micrite with bubbles. The fluid temperatures are similar to ambient temperature, averaging 22,7°C.

Facies description

Macroscopic descriptions and field analysis of calcareous tufas have defined the following lithofacies: i) *phytoherm* characterized by the calcification of moss and accumulation of leaves and branches fragments in natural dams; ii) *shrubs* composed mainly of fibro-radiated structures; iii) *stromatolites*, which include small structures covered by biofilms and laminated tufas, internally presenting an alternation of laminae composed by the crystallization of crystal crust, micrite, and shrubs. Post-diagenetic

structures, such as stalactites and stalagmites, are formed by the dissolution of tufas and commonly occur in small caves, beneath cascades and waterfalls.

SEM imaging revealed structures such as bacteria filaments of different sizes and diameters, EPS remains, diatoms, micrite and calcite microcrystals (Fig. 2.). Remains of bacteria, normally found as isolated fragments are mostly cyanobacteria filaments, approximately 2 to 5 μm diameter and 3 to more than 50 μm of length, solid shapes, curved and slightly thin. Generally, filaments of cyanobacteria are entirely coated by micritic calcite, and it is more common to observe molds of tubes with higher diameters than the bacteria remains. These tubes were also described by Merz-Preiß and Riding (1999) in freshwater tufas of Germany. Mucus-like structures are EPS remains of diatoms and cyanobacteria activity. The EPS are formed as extensive sheets with tens of nanometers, embedded with diatoms and crystals of micrite. Sometimes the EPS forms filaments connected with calcite crystals (rhombs and trigonal polyhedrons) or forming sub-polygonal features as honeycomb-like networks.

The ***phytoherm facies*** (Fig. 3.), classified as vacuolar tufa according to Manzo et al., (2012), is the phytoherm framestone of Pedley, (1990), where carbonate precipitation occurs around autochthonous algae and mosses. The phytoherm facies are also related to phytoclast tufas, (Pedley, 1990), with leaves and branches fragments been incrustated by the carbonate precipitation, but the framework grains are transported by water, in an allochthonous way. Sometimes leaves are deposited in horizontal layers creating millimetric laminations, but with an arrangement different from laminated tufa or stromatolites. Considering the amount of allochthonous compounds transported to the precipitation location, the *phytoherm facies* might be classified as packstones with micritic matrix (Dunham, 1962). Under microscope, the *phytoherm facies* is formed by leaves and branches characterized by thin dark layers; bryophytes and cyanobacteria

filaments incrustated by micrite or microspar. The *phytoherm facies* is highly porous, with vugs and moldic pores (molds of plant fragments).

SEM images reveal the *phytoherm facies* as similar to a green bryophyte cushion living moss, partially covered by filaments (Fig 3.). The calcite crystals have an amorphous aspect as calcite crust, and, sometimes appears covering moss stalks with around 25 µm of diameter. A lot of filamentous connected to leaves and stalks probably belong to fungi class of organisms. Those filaments present sporangiophores at the external portion (Utida et al., 2012), of about 5 to 10 µm in diameter, with low mucilage content (EPS). EPS exhibit a direct relation with micrite and calcite microcrystals nucleation (Fig.2).

Communities of pennate diatoms occur attached to leaves of moss interlocking calcite crust and encrusting diatoms. On *phytoherm facies*, the EPS may appear as a thin veneer covering the leaves of moss, embedded with diatoms and some biogenic calcite microcrystals. It is common the presence of fungal filaments inhabiting the moss system growth. A small sample is almost exclusively composed by algae, showing sheets of mucus (EPS) embedded with micrite, diatoms and diatoms fragments. Some calcified tubes probably from filamentous cyanobacteria are entirely covered by micritic calcite.

The ***shrub facies*** (Fig. 4.) is formed by fibro-radiated structures, in a bushy-like aspect. It may reach sizes up to 5 cm normally composed of non-plain layers and semi-circular knobs. Some shrubs grow between thin laminations of tufas. Shrub facies develops in substrates such as leaves and branches. In the classification of Dunham (1962), the shrub facies might be related to boundstones, with the framework organic compounds (shrubs) been connected during deposition. Chafetz and Guidry (1999) defined these bushy structures according to the relation with bacterial genesis and the same facies is defined by Chafetz and Folk (1984) and Guo and Riding (1998) in

travertines of Italy. Microscopic features of *shrub facies* is basically composed by microbial filaments incrustated by micrite and microspar. Fenestral porosity predominates between the calcified filaments. The bushy aspect is due to both, unidirectional, or slightly radiated filaments, and according to Chafetz and Guidry (1999), such structures are classified as bacterial shrubs.

SEM images showed the presence of triangular domains of dendritic calcite as an incipient stage of crystal genesis (Fig. 4.) (Turner and Jones, 2005; Spadafora et al., 2010; Manzo et al., 2012). The dendritic calcite grows up in three regular dimensions arranged as clusters of small triads of microcrystals. Together, all the fiber microcrystals form a triangular domain shape associated with EPS. The dendritic calcite form a crust around filaments that reveal in a top view partial dissolution, at the center, generating circular moldic pore, probably related to the destruction or consumption of the organic content of filamentous cyanobacteria. Occasionally, the triangular domains of calcite evolve to generate rhombs and euhedral crystals. Different from *phytoherm facies*, the EPS in *shrub facies*, shows filamentous structures related to triangular domains of dendritic calcite and the EPS lack preserved visible bacteria cells.

The ***stromatolitic facies*** (Fig. 5.) are small, round or conical structures coated by an organic biofilm. The stromatolites are oriented depending on the flow direction and on the angle of incidence of the sun light. The laminated tufas containing millimetric laminations, up to 2 cm, are considered also as stromatolites. Internally, the laminations present intercalation of micrite and shrubs, creating fenestral porosity. Assuming the framework compounds as autochthonous, a laminated tufa might be considered as stromatolitic tufa (Manzo et al., 2012), phytoherm boundstone (Pedley, 1990) or just boundstone (Dunham, 1962). The stromatolitic facies is characterized by an intercalation of micrite and shrubs (crystal-shrubs, of Chafetz and Guidry, 1999). The

porosity in *stromatolitic facies* is low to medium, with vugs or fenestral pores parallel to laminations.

The stromatolitic tufa, displays alternated undulating laminations, which generates semi-radial microstructures observed in SEM imaging (Fig. 5.). These structures have oval shape, with about 100 μm of diameter and contain a central point of diffusion with acicular crystals. In the external part of each radii-fiber, a small and round pore is formed. The radiated form is similar to shrubs and spherulites. EPS filaments are common between radii-fibers, but it was not detected bacterial remains. Sometimes a branch fragment is a substrate for the precipitation of shrubs.

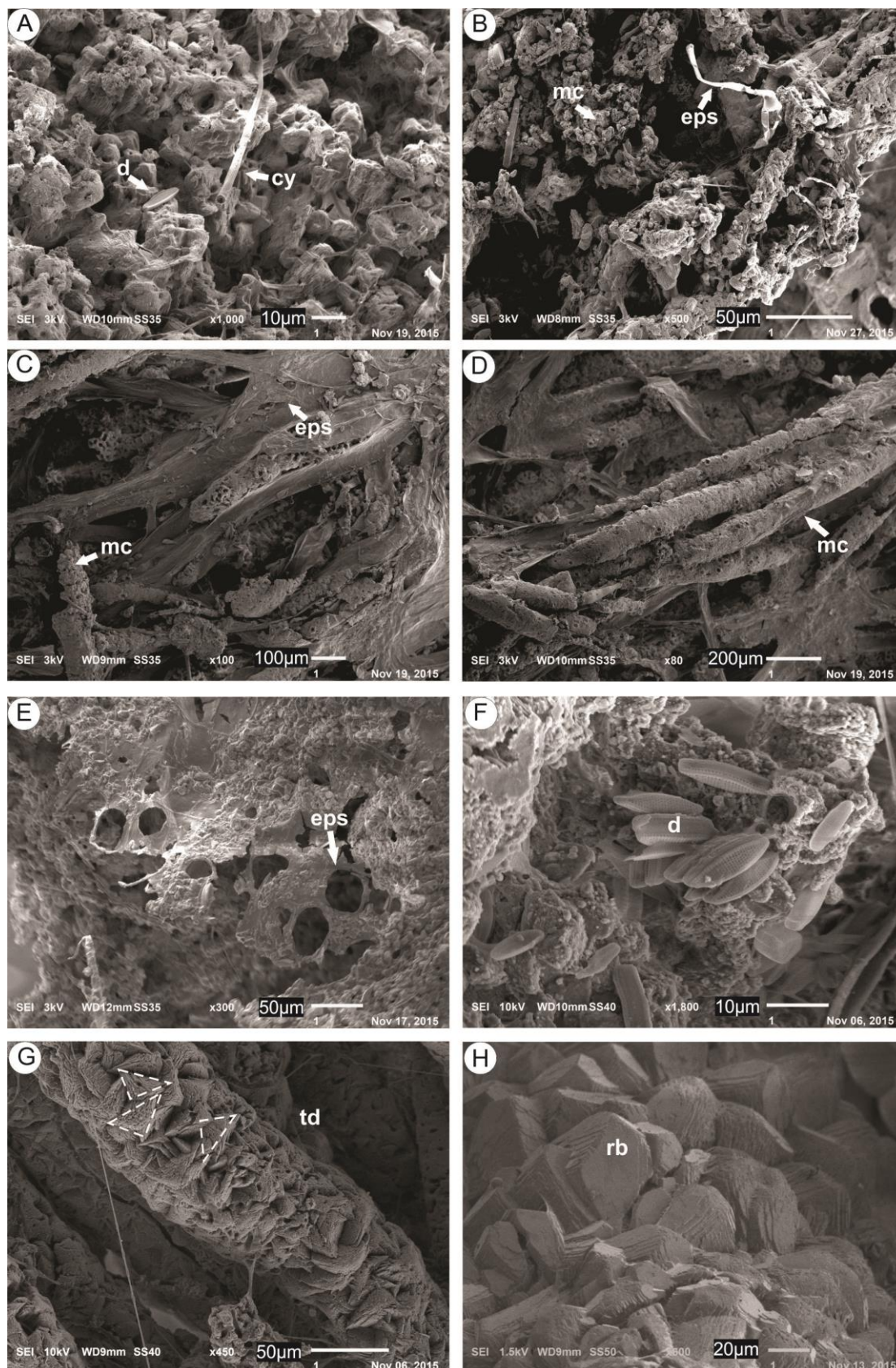


Fig. 2: SEM microscopic features. (A) and (B) Filaments of cyanobacteria (cy) with distinct diameters over biofilms and biogenic micrite (mc). (C) Veneer of EPS covering living moss with micrite (mc). (D) Micrite (mc) bioprecipitated on bacteria filaments. (E) Honeycomb-like networks formed by EPS. (F) Pennate diatoms (d) and micrite. (G) Triangular domains (td) of calcite microcrystals arranging to form calcite crystals, connected by EPS filaments, in shrub facies. (H) Rhombs (rb) of calcite with some well-formed faces.

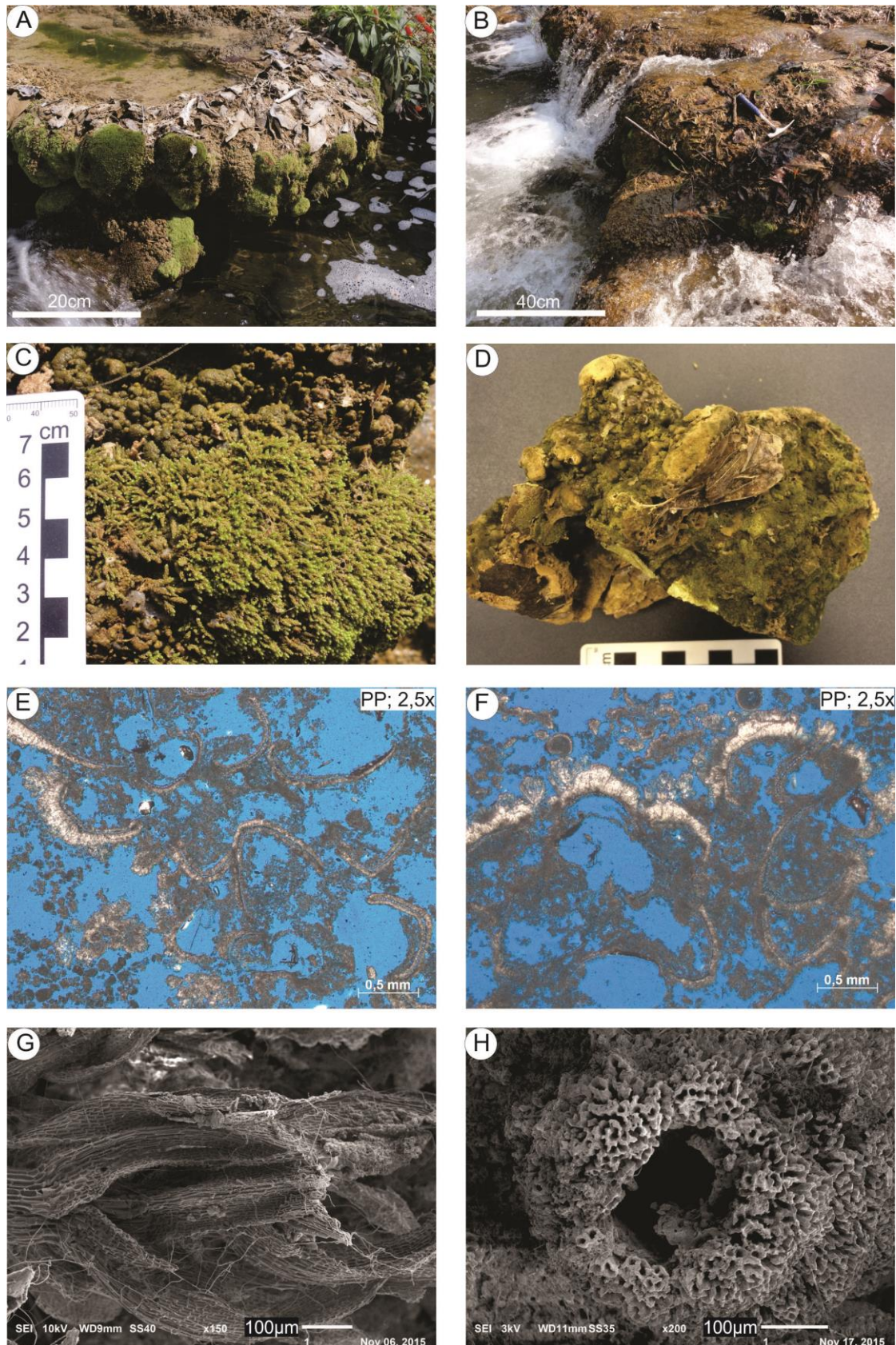


Fig. 3: Phytoherm facies. (A) Dams formed by bryophyte cushions, leaves and branches fragments. (B) Dam and small cascade containing mixture of leaves and branches. (C) Highlight of bryophytes surrounding tufa. (D) Hand sample of a phytoherm tufa. (E) and (F) Thin-sections of phytoherm facies, composed by thin layers (leaves, organic matter) with spar cement and micrite as matrix. (G) SEM image of bryophyte leaf with fungal thin filaments and some disperse crystals of micrite. (H) SEM image displaying a top view of calcite incrustated phytoherm.

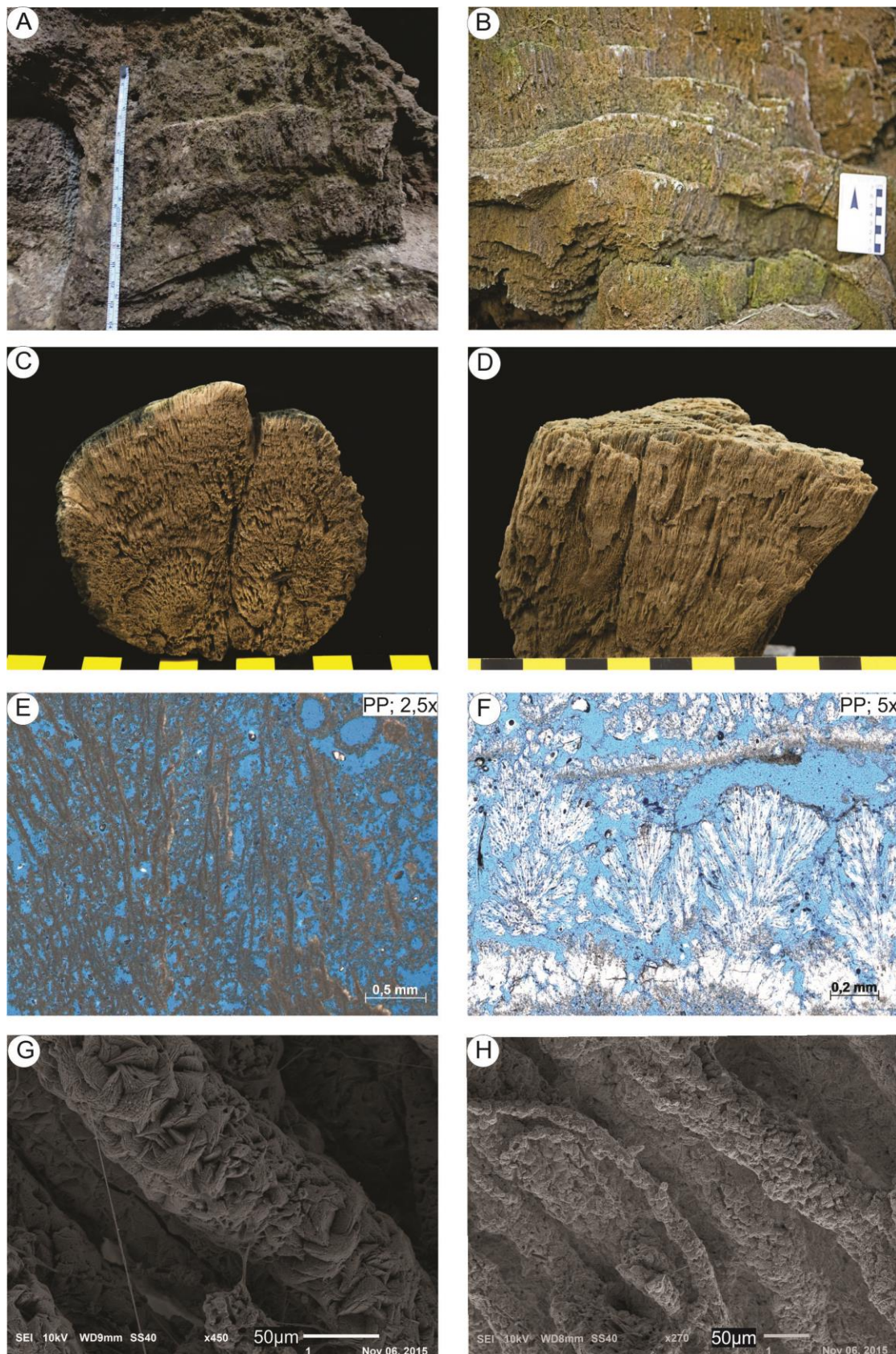


Fig. 4: Shrub facies. (A) and (B) The shrubs facies is normally well exposed in inactive tufa, composed of carbonate layers varying from 2-5 cm. (C) Semi-radial acicular crystals grow are common in tufa, mainly at small cascades. (D) Lateral view of shrub facies. (E) and (F) Thin sections image, revealing erect filaments covered by micrite or microspar With high porosity between filaments. (G) Detail of filament (SEM) entirely covered by triangular domains of calcite. (H) SEM image of unidirectional filaments, covered by triangular domains or rhombs of calcite.

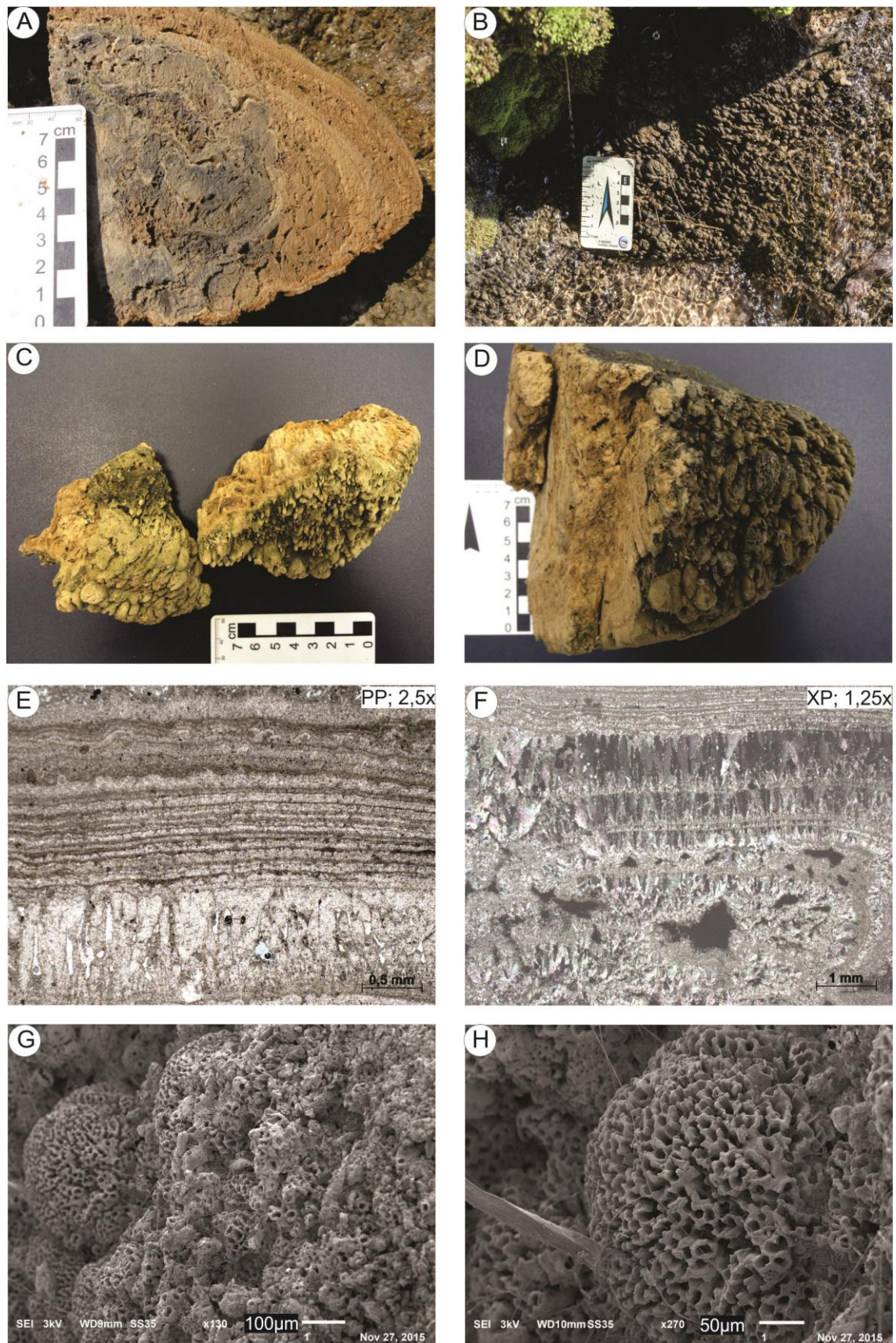


Fig. 5: Stromatolite facies. (A) Stromatolitic tufa characterized by well defined laminations. (B) Small asymmetrical structures oriented by the flow and the sunlight. (C) and (D) Small conical features are common at the surface of laminated tufa (*stromatolite facies*). (E) and (F) Thin section images, revealing difference between laminas some with micrite and organic content and others with spar or crystal shrubs. (G) SEM image of micrite and radiated-like shrubs. (H) Oval shape structures defined as shrubs.

Porosity analysis

X-ray Microtomography analysis provided porosity data improving the understanding of tufa facies. Phytoherm, shrubs and stromatolite facies, present general high values of total porosity (Fig. 6.). The optimization of porosity determination, by the binarization process was applied to specific values for each sample.

Moldic, inter-particle and fenestral pores are the type of pores found in the tufas system of Bonito (Fig. 6.). The moldic and shelter pores are related to molds of leaves, branch fragments, or small shells. The inter-particle pores are common between radii-fibers of shrubs whereas fenestral porosity occur following laminations in stromatolite tufas. Fig. 7 exhibit the tomography view for different parts inside the phytoherm (left), shrub (center), and stromatolite (right).

The total porosity of 61%, found in a sample of a bryophyte cushion (*phytoherm facies*), is the highest observed in all of the samples of Bonito. In contrast, stromatolitic tufas and shrubs present the lowest rates of total porosity, with an average of 14%.

Microtomograph analysis was also applied to understand the facies fabric and framework. It was possible to distinguish the internal part of moldic pores, inside branch fragments, and the bushy-like features (shrubs) made of radii-fibers. *The stromatolite facies* present some lamination and pore size larger than the equipment detection capacity; but some measurement showed parallelism among fenestral pores. The phytoherm framework is, normally, chaotic and there is no a preferential direction of pores, and the most of them are not connected.

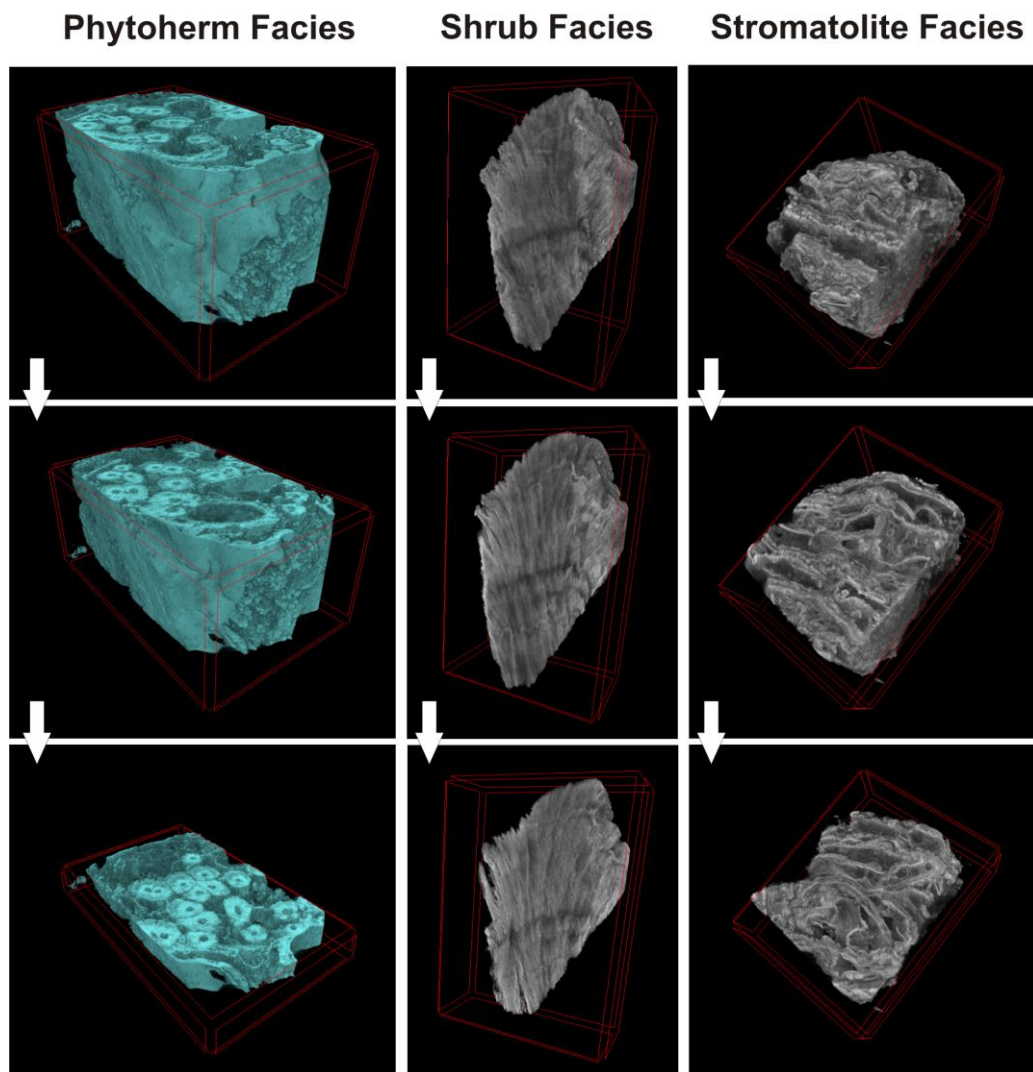
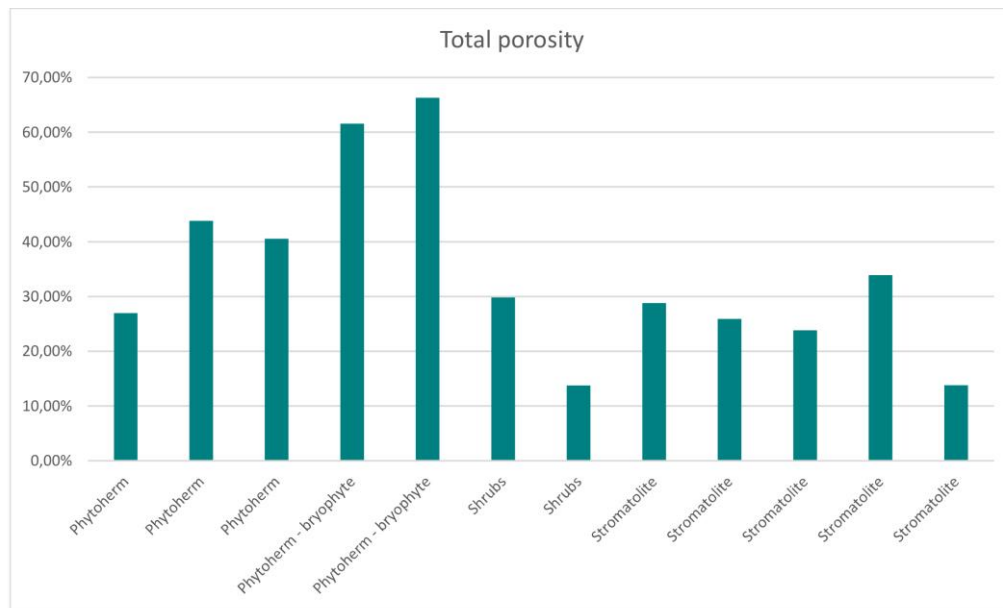


Fig. 6: Graphic with values of total porosity. Note high values of porosity on phytoherm facies. Microtomograph images of the three facies described: phytoherm, shrub and stromatolite. The phytoherm facies presents moldic pores, while the shrub facies presents pores between radii-fibers. The stromatolitic facies present fenestral pores parallel to the lamination.

Geochemical results

Chemical analysis of the Taika site samples (Fig. 7.) indicated similar and frequent CaO and volatiles content (the last obtained by lost on ignition, LOI). The silica concentration, in some samples, increase in opposition of CaO depletion. An increase of Al_2O_3 is associated with silica values, indicating the presence of aluminum silicates, probably clay minerals. The X ray Diffraction analysis confirmed the chemical results obtained by XRF, where the samples are composed almost exclusively of calcite (95 to 100%) and, punctually, detrital quartz (0 to 5%). Analysis of the Taika samples with a mass spectrometer revealed variations on values of $\delta^{18}\text{O}$ (-6,52 to -8,42‰ VPDB, average of -7,67‰ VPDB) and values of $\delta^{13}\text{C}$ (-7,33 to -8,57‰ VPDB, average of -7,97‰ VPDB). Both tests show a negative trend on the stable isotopes of ^{13}C and ^{18}O .

Chemical analysis from XRF (Fig. 8.) of Mimosa site samples indicated values of CaO and volatiles (LOI measurements) constant and similar in all samples. A major quantity of Al_2O_3 and K_2O may suggest the presence of clay minerals. The mineralogical XRD results showed a range on quartz quantity (0 to 8%) and a predominance of calcite in all tufa samples. The analysis of Mimosa samples indicate an isotopic variation of $\delta^{18}\text{O}$ (-6,35 to -9,05‰ VPDB, average -7,54‰ VPDB) and $\delta^{13}\text{C}$ (-6,16 a -9,52‰ VPDB, average -8,04‰ VPDB) similar to Taika site, also showing a negative trend (Fig. 9.).

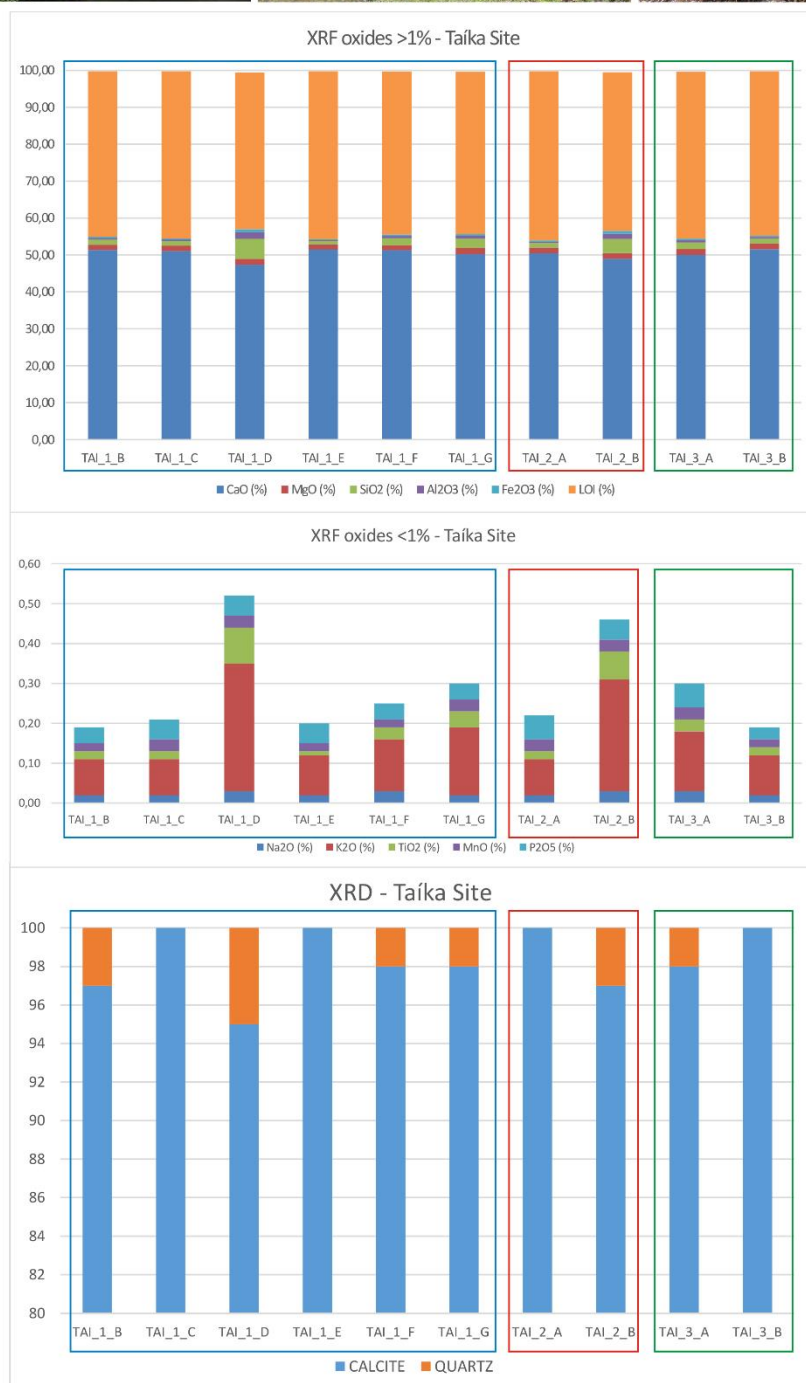


Fig. 7: Graphics of XRF (oxides more than 1% and oxides less than 1%) and XRD results from Taika site. Note homogeneous values for CaO and volatiles and the high presence of calcite over quartz.

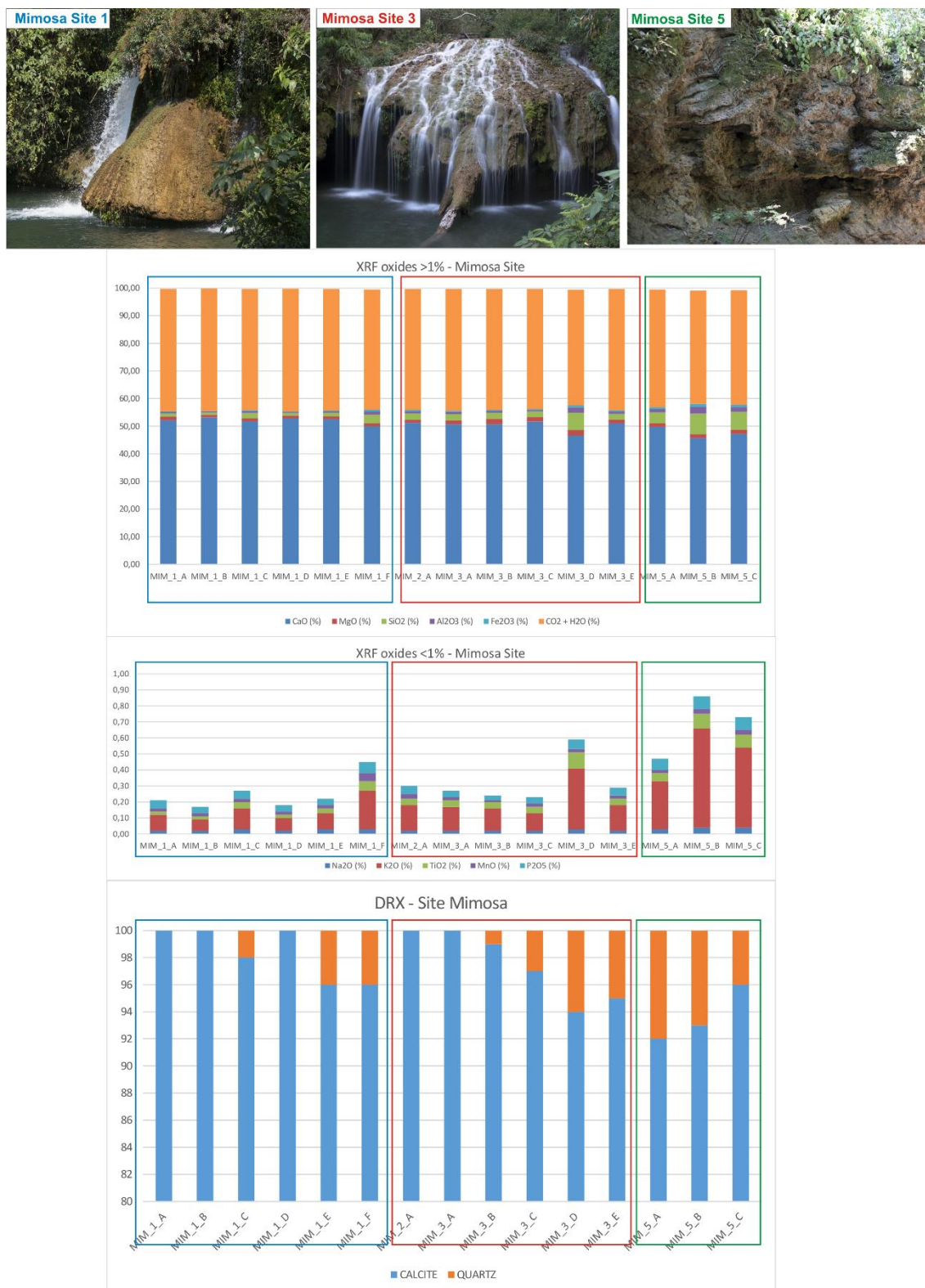


Fig. 8: Graphics of XRF (oxides more than 1% and oxides less than 1%) and XRD results from Mimosa site. Homogeneous values for CaO and volatiles and high presence of calcite with minor quartz.

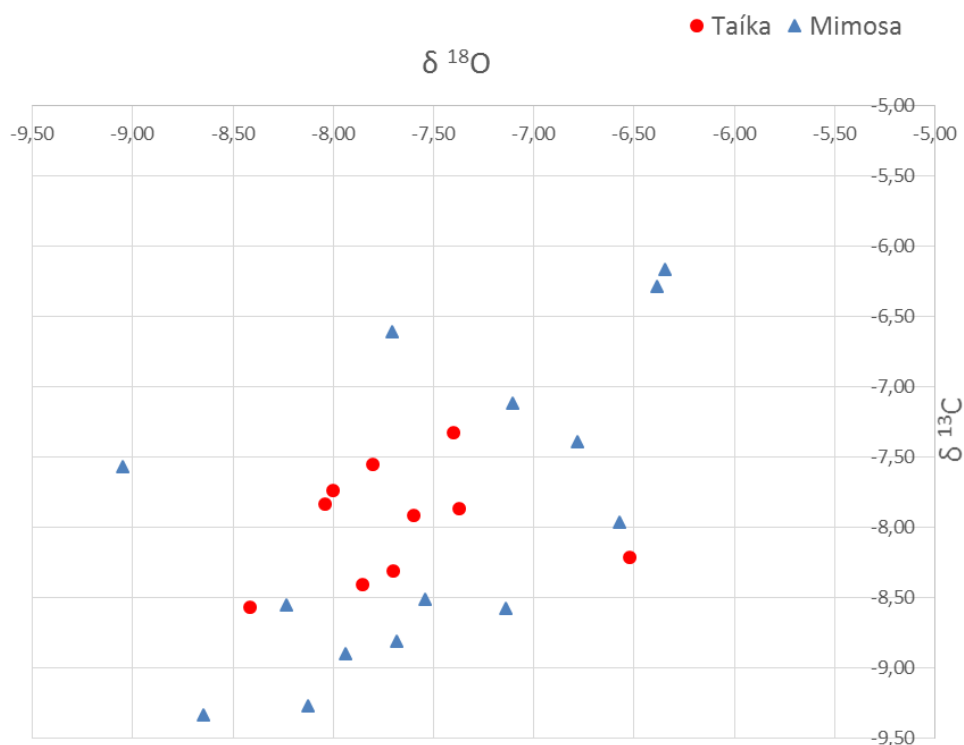


Fig. 9: Cross plot of stable Carbon and Oxygen isotopes data for Taika and Mimosa samples.

Discussion

Facies and facies association

Three facies have been established for the tufas of Bonito: i) phytoherm; ii) shrubs and iii) stromatolite.

The **phytoherm facies** is defined by leaves and branch fragments, commonly related to dams or barrage. Bryophytes cushions occur at cascade walls or at dams. Tufas with bryophytes have calcite precipitation around the micro leaves, composing a mold of bryophyte's leaves; therefore, the precipitation suggests a nucleation within a biofilm and progressive incrustation of calcite. SEM images confirm the precipitation of micrite around bryophytes and the absence or low quantity of EPS remains. The X-ray microtomograph shows the highest porosities for bryophyte cushions and phytoherm

facies: 66,32% and 43,80% respectively. The percentage for isolated pores was used as parameter to analyze the connectivity; thus, being inversely proportional to the connected pores. The phytoherm facies also presents the lowest values for isolated pores, indicating high connectivity between pores. SEM analysis was useful to characterize types of pores (phytoporosity); useful to characterize vugs and moldic pores.

The **shrubs facies** is defined by radii-fibers, appearing in two situations: i) laminations inside stromatolitic facies, as crystal-shrubs (clear crystals of shrubs); or ii) as bacterial shrubs, being unidirectional or slightly radiated forms. Microscope and SEM study indicates the biogenicity of those two types of shrubs. Shrubs related to stromatolitic facies are considered as clear spar calcite, related to biofisicochemical processes more than classical biotic deposition (Chafetz and Guidry, 1999). On the second case, shrubs are made of filaments of cyanobacteria, with turbid aspect and formed by micrite. Under SEM it is possible to identify high amounts of EPS remains closely linked to triangular domains of dendritic calcite (Manzo et al., 2012), defining biotic activity as the main process of precipitation. The shrubs facies porosity ranged between 13,76% and 29,81%. Isolated pores are the most common among all analyzed samples, leading to low connectivity. Fenestral pores are common between fibers, and normally display low lateral interconnection.

The **stromatolitic tufa** can be subdivided in two portions: i) the inner portion with intercalation of micrite laminae with crystal-shrubs laminae and, ii) round and small shapes coated by an organic film at sample surface. Stromatolites occur near dams or, where there is splashing water and sunlight exposures. The coating of stromatolites is a greenish thin layer of microbial mat formed probably by cyanobacteria. Under SEM, the EPS remains are related to shrubs and micritic crystals, attesting the biotic influence on the stromatolite formation. Porosity of the stromatolites show the lowest average values,

but high values of isolated pores, indicating low connectivity. It means that fenestral porosity, between laminas, is horizontally connected without good vertical connection.

Geochemical discussion

There is only two mineralogical compounds in tufa samples, including inactive and active tufas, quartz (0 to 8%) and calcite (92 to 100%). Quartz appears in fresh-water tufa system as: i) detrital quartz, deposited into pools or dams environments, probably related to flooding events or windblown activity; ii) shell remains of diatoms; iii) pedogenetic processes, related to vadose silt or clay infiltration in inactive tufa. The results obtained from XRF analysis indicate that SiO_2 forms not only quartz but could also be attached to other compounds, such as K_2O and Al_2O_3 , to form clay minerals (illite).

Semi-quantitative mineralogical measurements (XRD) obtained for tufas is compatible with XRF values. The CaO and volatiles profiles are similar and both follow the same trend. Volatiles correspond to water, CO_2 and organic matter. Using as reference d spacing on XRD, all samples have calcite with d spacing ranging from 3,02 and 3,03 corresponding to calcite and not high-Mg calcite. The carbonatic system with low Mg refers to a non-marine and continental environment, without seawater influence (Scholle and Ulmer-Scholle, 2003). Probably the source of Mg and Ca are the marbles of the Bocaina Formation (Corumba Group), or marbles of the Cuiaba Group (Correa et al., 2011; Oliveira, 2013).

The isotopic values of $\delta^{18}\text{O}$ from Taika site (-6,52 to -8,42‰ VPDB) and Mimosa site (-6,35 to -9,05‰ VPDB) display a clearly negative trend (Fig. 9.), indicating an enrichment of the light isotope (^{16}O), and consequently, a depletion on the heavy (^{18}O). The meteoric water in Campo Grande City (near Bonito) is $\delta^{18}\text{O}$ -7,36‰ VPDB (in GNIP

stations - Global Network for Isotopes in Precipitation), (Paula, 2012). A negative trend on $\delta^{18}\text{O}$ represents a meteoric fluid with rainout effect (Andrews, 2006), consisting with values of isotopic meteoric water of the region.

Isotopic values of $\delta^{13}\text{C}$ from Taika site (-7,33 to -8,57‰ VPDB) and Mimosa site (-6,16 a -9,52‰ VPDB) matches with values of recent tufas around Bonito (Boggiani et al., 1999; Oliveira, 2009). Those values indicates influence of C3 plants and cyanobacteria and also the possible contribution of streams and waterfalls coming from wooded areas, where local groundwater has a component of isotopically light carbon (Fig. 10.). According to isotopic values of photosynthesis, methanogenesis and sulfobacteria influence (Schidlowski, 2000), cyanobacteria and higher plants are related to negative values similar to those obtained by mass spectrometer, therefore the negative trend of $\delta^{13}\text{C}$ is probably related to photosynthetic processes. Some values highly negative $\delta^{13}\text{C}$ values are also related to groundwater enriched with light soil carbon (Andrews et al., 1997). According to Deocampo (2010), the isotopic values of $\delta^{13}\text{C}$ correspond to forested lowland streams. Measurements of Bonito samples confirm the isotopic values for normally tufa system ($\delta^{13}\text{C}$: -2 a -12‰ VPDB) (Pentecost, 1995; Capezzuoli et al., 2014; Özkul et al., 2013).

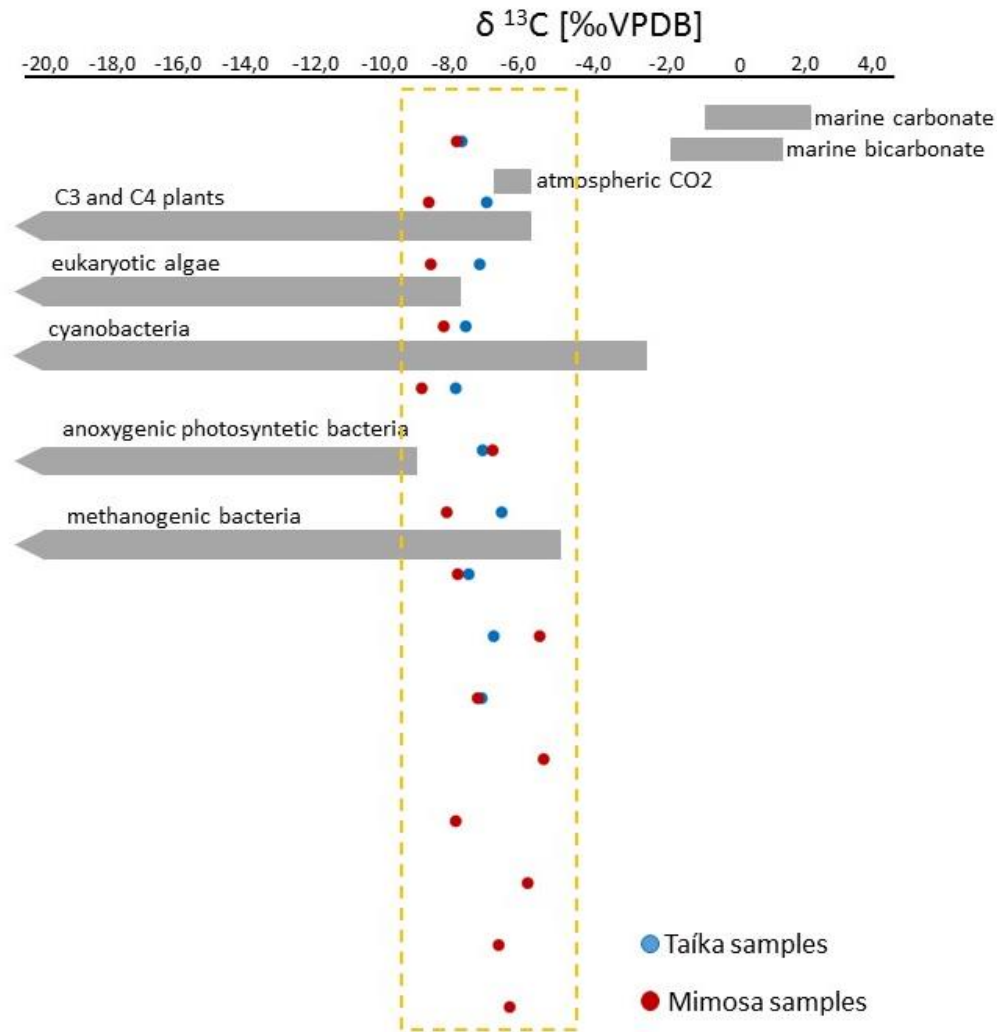


Fig. 10: Carbon isotope spreads of major groups of bacteria and higher plants. Values measured on sites Taika and Mimosa, the yellow square defines the range of analyzed samples. Adapted from Schidlowski, 2000.

Conclusions

Three lithofacies were defined at Bonito tufas: i) *phytotherm*, formed by the accumulation of leaves, branch fragments and bryophytes cushions, normally on dams or cascade walls; ii) *shrubs* composed by radii-fibers structures related to crystallization processes of bacteria filaments; and, iii) *stromatolites*, produced by intercalation of laminas of micrite and spar calcite with the presence of biofilms on samples surface. SEM analysis supported the biogenicity of tufas, showing the relation of probably

cyanobacteria filaments and EPS with carbonate crystals precipitation. Geochemical and petrographical data of Taika site are similar to Mimosa site. Samples from both sites are formed essentially by calcite and, punctually, by quartz. The amounts of CaO and volatiles (CO₂, water, and organic compounds) are similar and constant, related to carbonate formation. While silica values increase, inversely, CaO decreases, possibly due to pH variations or the presence of detrital quartz. The isotopic analysis revealed a negative trend of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$, indicating a meteoric fluid enriched in light oxygen isotope (¹⁶O); cyanobacteria presence, and biological activity, increasing light carbon isotope (¹²C). The negative trend of $\delta^{13}\text{C}$ is probably related to photosynthetic processes and the highly negative $\delta^{13}\text{C}$ values are related to the contribution of groundwater enriched in light carbon. Although the biological activity is confirmed, the precipitation of tufas is considered as biologically-influenced carbonate system.

Acknowledgements

We wish to thank the INPEX, mostly Jiro Asada, for the fomentation of this work, including the financial support of field trips and laboratory analysis. We also thank all the colleagues and professionals of LAMIR at UFPR. This paper is based on a master study conducted at Federal University of Parana that was supported by the Geobiocal Project. The Geobiocal Project was funded by Frade Japão Petroleo Ltda and conducted by Federal University of Parana/LAMIR (Laboratory of Rocks and Minerals Analysis), in collaboration with the University of Hiroshima in Japan.

References

- Alvarenga, C.J.S., Trompette R., 1993. Evolução Tectônica Brasileira da Faixa Paraguai: A Estruturação da Região de Cuiabá. *Revista Brasileira de Geociências* 23(1), 18-30.
- Andrews, J.E., Brasier, A.T., 2005. Seasonal records of climatic change in annually laminated tufas: short review and future prospects. *Journal of Quaternary Science* 20(5), 411-421.
- Andrews, J.E., 2006. Paleoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: Synthesis and review. *Earth-Science Reviews* 75, 85-104.
- Andrews, J.E., Riding, R., Dennis, P.F., 1997. The stable isotope record of environmental and climatic signals in modern terrestrial microbial carbonates from Europe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 129, 171-189.
- Arp, G., Reimer, A., Reitner, J., 2001. Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans. *Science* 292, 1701–1704.
- Assine, M.L., 2004. A Bacia Sedimentar do Pantanal Mato-Grossense. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, A.D.R., Brito-Neves, B.B. (eds.) *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, Beca Editora, pp. 61-74.
- Boggiani, P.C., Fairchild, T.R., Coimbra, A.M., 1993. O Grupo Corumbá (Neoproterozóico-Cambriano) na região central da Serra da Bodoquena (Faixa Paraguai), Mato Grosso do Sul. *Revista Brasileira de Geociências* 23(3), 301-305.
- Boggiani, P.C., 1998. *Análise Estratigráfica da Bacia Corumbá (Neoproterozoico) – Mato Grosso do Sul*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 193 pp.
- Boggiani, P.C., Coimbra, A.M., Gesicki, A.L.D., Sial, A.N., Ferreira, V.P., Ribeiro, F.B., Flexor, J.M., 2002. Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS. In: Schobbenhaus, C., Campos, D.A., Queiroz, E.T., Winge, M., Berbert-Born, M.L.C. (eds.) *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*. Brasília, DNPM, pp. 249-259.
- Boggiani, P.C., Alvarenga, C.J.S., 2004. Faixa Paraguai. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, A.D.R., Brito-Neves, B.B. (eds.) *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, Beca Editora, pp. 113-121.
- Campanha G.A.C., Sallun Filho W., Zuquim M.P.S. 2011. A Faixa de Dobramento Paraguai na Serra da Bodoquena e Depressão do Rio Miranda, Mato Grosso do Sul. *Revista do Instituto de Geociências - USP*, 11(3): 79-96.
- Capezzuoli, E., Gandin, A., Pedley, M., 2014. Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: The state of the art. *Sedimentology* 61, 1-21.
- Chafetz, H.S., Folk, R.L., 1984. Travertines: depositional morphology and the bacterially constructed constituents. *Journal of Sedimentary Petrology* 54, 289-316.

- Chafetz, H.S., Guidry, S.A., 1999. Bacterial shrubs, crystal shrubs, and ray-crystal shrubs: bacterial vs. abiotic precipitation. *Sedimentary Geology* 126, 57-74.
- Corrêa, D., Auler, A.S., 2006. Caracterização, cronologia e gênese das tufas da serra das Araras, Mato Grosso. In: 1º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal, Campo Grande. Embrapa Informática Agropecuária/INPE, 165-174.
- Corrêa, D., Auler, A.S., Wang, X., Edwards, R.L., Cheng H., 2011. Geomorphology and genesis of the remarkable Araras Ridge tufa deposit, Western Brazil. *Geomorphology* 134, 94-101.
- Deocampo, D.M., 2010. The Geochemistry of Continental Carbonates. In: Alonso-Zarza, A.M.; Tanner, L.H. (Ed.). *Carbonates in Continental Settings: Geochemistry, Diagenesis and Applications*. Amsterdam, Elsevier, pp. 1-59.
- Dunham, R.J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Ham, W.E. (Ed.). *Classification of carbonate rocks*. Tulsa. American Association of Petroleum Geologists, Memoir 1, pp. 108-122.
- Dupraz, C., Reid, R.P., Braissant, O., Decho, A.W., Norman, R.S., Visscher, P.T., 2009. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews* 96, 141-162.
- Embry, A.F., Klovan, J.E., 1971. A Late Devonian reef tract on northeastern Banks Islands, Northwest Territories. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 19, pp.730-781.
- Ford, T.D., Pedley, H.M., 1996. A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth Science Reviews* 41, 117-175.
- Guo, L., Riding, R., 1998. Hot-spring travertine facies and sequences, Late Pleistocene, Rapolano Terme, Italy. *Sedimentology* 45, 163-180.
- Kano, A., Matsuoka, J., Kojo, T., Fujii, H., 2003. Origin of annual laminations in tufa deposits, southwest Japan. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 191, 243-262.
- Liu, Z., Sun, H., Baoying, L., Xiangling, L., Wenbing, Y., Cheng, Z., 2010. Wet-dry seasonal variations of hydrochemistry and carbonate precipitation rates in a travertine-depositing canal at Baishuitai, Yunnan, SW China: Implications for the formation of biannual laminae in travertine and for climatic reconstruction. *Chemical Geology* 273, 258-266.
- Manzo, E., Perri, E., Tucker, M.E., 2012. Carbonate deposition in a fluvial tufa system: processes and products (Corvino Valley – southern Italy). *Sedimentology* 59, 553-577.
- Merz-Preiß, M., Riding, R., 1999. Cyanobacterial tufa calcification in two freshwater streams: ambient environment, chemical thresholds and biological processes. *Sedimentary Geology* 126, 103-124.

- Oliveira, E.C., 2009. Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 149 pp.
- Oliveira, E.C., 2013. Rochas Carbonáticas Continentais (Quaternário) do Pantanal Matogrossense e Adjacências. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 133 pp.
- Ordóñez, S., García del Cura, M.A., 1983. Recent and Tertiary fluvial carbonates in Central Spain. Spec. Publs int. Ass. Sediment. 6, 485-497.
- Özkul, M., Kele, S., Gökgöz, A., Shen, C., Jones, B., Baykara, M.O., Fórizs, I., Németh, T., Chang, Y., Alçiçek, M.C., 2013. Comparison of the Quaternary travertine sites in the Denizli extensional basin based on their depositional and geochemical data. Sedimentary Geology 294, 179-204.
- Paula, M.S., 2012. Variabilidade do Sistema de monções de verão durante os últimos 1500 anos na região de Bonito – MS, com base em registros paleoclimáticos de espeleotemas. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 121 pp.
- Pedley, H.M., 1990. Classification and environmental models of cool freshwater tufas. Sedimentary Geology 68, 143-154.
- Pedley, M., Rogerson, M., Middleton, R., 2009. Freshwater calcite precipitates from *in vitro* mesocosm flume experiments: a case for biomediation of tufas. Sedimentology 56, 511-527.
- Pentecost, A., 1995. The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor. Quaternary Science Reviews 14, 1005-1028.
- Ribeiro, L.M.A.L., Sawakuchi, A.O., Wang, H., Sallun Filho, W., Nogueira, L., 2015. OSL dating of Brazilian fluvial carbonates (tufas) using detrital quartz grains. Quaternary International 362, 146-156.
- Riding, R., 1991. Classification of microbial carbonates. In: Calcareous Algae and Stromatolites (ed. By R. Riding). Springer-Verlag, Berlin, pp. 21-51.
- Riding, R., 2000. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms. Sedimentology 47, 179-214.
- Sallun Filho, W., 2005. Geomorfologia e Geoespeleologia dos Carste da Serra da Bodoquena, MS. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 216 pp.
- Sallun Filho, W., Karmann, I., Boggiani, P.C., Petri, S., Cristalli, P.S., Utida, G., 2009. A Deposição de Tufas Quaternárias no Estado de Mato Grosso do Sul: Proposta de Definição da Formação Serra da Bodoquena. Revista do Instituto de Geociência – USP 9(3), 47-60.
- Schidlowski, M., 2000. In: Riding, R.E., Awramik S.M. (Eds.), Microbial Sediments. Springer-Verlag, Berlin, pp. 84-95.

- Scholle, P.A., Ulmer-Scholle, D.S. 2003. A Color Guide to the Petrography of Carbonate Rocks: Grains, textures, porosity, diagenesis. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, Memoir 77, 474 pp.
- Shiraishi, F., Bissett, A., de Beer, D., Reimer, A., Arp, G., 2008. Photosynthesis, respiration and exopolymer calcium-binding in biofilm calcification (Westerhöfer and Deinschwanger Creek, Germany). *Geomicrobiology Journal* 25, 83-94.
- Shiraishi, F., Okumura, T., Takahashi, Y., Kano, A., 2010. Influence of microbial photosynthesis on tufa stromatolite formation and ambient water chemistry, SW Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 5289-5304.
- Shiraishi, F., 2011. Photosynthesis-Induced Stromatolite Formation in the Freshwater Creeks. In: Reitner, J., Queric, N., Arp, G. (eds.) *Advances in Geobiology of Stromatolite Formation, Lecture Notes in Earth Sciences* 131, pp. 135-140.
- Spadafora, A., Perri, E., McKenzie, J.A., Vasconcelos, C., 2010. Microbial biomineralization processes forming modern Ca:Mg carbonate stromatolites. *Sedimentology* 57, 27-40.
- Turner, E.C., Jones, B., 2005. Microscopic calcite dendrites in col-water tufa: implications for nucleation of micrite and cement. *Sedimentology* 52, 1043-1066.
- Utida, G., Petri, S., Oliveira, E.C., Boggiani, P.C., 2012. Microfossils in micrites from Serra da Bodoquena (MS), Brazil: taxonomy and paleoenvironmental implications. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 84(2), 245-261.
- Vásquez-Urbez, M., Arenas, C., Pardo, G., 2012. A sedimentary facies model for stepped, fluvial tufa systems in the Iberian Range (Spain): the Quaternary Piedra and Mesa valleys. *Sedimentology* 59, 502-526.
- Viles, H.A., Goudie, A.S., 1990. Tufas, travertines and allied carbonate deposits. *Progress in Physical Geography* 14.

4. CAPÍTULO IV – “Geoquímica e palinologia de tufas calcárias da região de Bonito, MS-Brasil: implicações ambientais. ”

Jéssica Thaís Ferreira Oste ^{a,*}, Mitsuru Arai ^b, Almério Barros França ^a, Leonardo Fadel Cury ^a, Anelize Manuela Bahniuk ^a

^a Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná, Brasil. Endereço: Avenida Coronel Francisco H dos Santos, 210, Jardim das Américas, Curitiba (PR), CEP 81530-900.

^b UNESPetro, UNESP campus Rio Claro. Endereço: Avenida 24^a, 1515, Santana, Rio Claro (SP), CEP 13490-000.

Resumo

Introdução

Materiais e Métodos

Contexto Geológico Regional

Resultados e Discussões

- Faciologia e associação de fácies
- Químioestratigrafia
- Análise palinológica

Conclusões

Agradecimentos

Referências

RESUMO

As tufas são rochas carbonáticas continentais precipitadas a partir de um fluido rico em bicarbonato com temperatura ambiente, comumente apresentam restos de micro e macrovegetais, invertebrados e bactérias. As tufas de Bonito (MS) ocorrem principalmente ao longo de drenagens, e estão relacionados com rochas subjacentes do Grupo Corumbá, sendo inseridas na Formação Serra da Bodoquena. O presente trabalho tem como objetivos: 1) compreender as condições físico-químicas do fluido; 2) identificar o ambiente deposicional; 3) correlacionar dados isotópicos e palinológicos para estudos paleoclimáticos. Foram realizadas descrições macro e microscópicas, análises geoquímicas por DRX e FRX, análises isotópicas de Carbono e Oxigênio, e estudos palinológicos. As amostras foram coletadas sistematicamente em um afloramento no sítio Mimosa, no Membro Rio Formoso. Três fácies foram descritas: i) fitoherma, formada pelo acúmulo de folhas e fragmentos de plantas; ii) *shrubs*, estruturas fibro-radiadas; iii) estromatólitos, internamente laminados. Foram identificadas piscinas, barreiras e cascatas/cachoeiras como os principais ambientes deposicionais. A tendência negativa observada nos dados isotópicos indica um fluido meteórico e presença de atividade biológica. A presença em grandes quantidades de fungos e hifas, além de esporos de pteridófitas e grãos de pólen de angiospermas indicam um ambiente úmido e com vegetação abundante, típico de clima tropical.

Palavras-chave: Serra da Bodoquena; Quaternário; Membro Rio Formoso; Estromatólitos; Rochas calcárias.

INTRODUÇÃO

A formação de depósitos carbonáticos formados pela ação e crescimento de micróbios, dentre eles procariotes dos domínios *Bacteria* e *Archea*, formam os denominados microbiolitos (Burne & Moore, 1987; Riding, 2000). Os microbiolitos, como estromatólitos, travertinos e tufas, envolvem condições físico-químicas e biológicas bastante específicas de precipitação. A compreensão dos eventos que formam essas rochas, dentre eles processos orgânicos e inorgânicos (Ordóñez & García del Cura, 1983; Chafetz & Folk, 1984; Viles & Goudie, 1990), é de suma importância para definir qual é a real contribuição de microrganismos na precipitação de carbonatos.

A precipitação mineral ocorre devido ao desequilíbrio do estado de saturação do carbonato, relacionado com processos fotossintéticos e a perda de CO_2 para o ambiente, levando ao aumento de saturação de CO_3 e, assim, a precipitação de carbonato de cálcio (Arp *et al.*, 2001; Shiraishi *et al.*, 2010; Shiraishi, 2011). Substâncias exo-poliméricas EPS (*extracellular polymeric substances*), secretadas por microrganismos, possuem um papel fundamental seja induzindo ou influenciando na precipitação de carbonato, atuando como sítios de nucleação mineral (Merz-Preiß & Riding, 1999; Riding 2000; Shiraishi *et al.*, 2008; Pedley *et al.*, 2009; Dupraz *et al.*, 2009).

Segundo Dupraz *et al.* (2009) a presença de organismos microbianos (bactérias) pode induzir ou influenciar biologicamente a mineralização de carbonatos. A mineralização biologicamente induzida diz respeito ao processo ativo, onde tapetes microbianos podem alterar as condições físico-químicas do meio, provocando a precipitação de carbonato, enquanto que a precipitação passiva da matéria orgânica é considerada como mineralização biologicamente influenciada (Dupraz *et al.*, 2009).

Além da importância da ação biológica em processos de precipitação de carbonatos, depósitos de tufas e travertinos, apresentam significativa importância para estudos paleoclimáticos (Kano *et al.*, 2003; Andrews & Brasier, 2005; Andrews, 2006; Liu *et al.*, 2010). Essas rochas apresentam assinaturas geoquímicas, deposicionais e palinológicas relacionadas a flutuações climáticas (Özkul *et al.*, 2013; Andrews e Brasier, 2005). Tufas são o produto de precipitação de carbonato de cálcio relacionados com fluidos de temperatura próxima à temperatura ambiente, comumente apresentam restos de micro e macrovegetais, invertebrados e bactérias (Pedley, 1990; Ford & Pedley, 1996).

A região de Bonito (MS, Brasil) possui extensos depósitos de tufas do Quaternário, constituindo a Formação Serra da Bodoquena (Sallun Filho *et al.*, 2009; Oliveira, 2009; 2013). Essas rochas ocorrem comumente ao longo da rede de drenagens ou em meandros abandonados e antigas regiões alagadas. A ocorrência das tufas está relacionada com a dissolução das rochas das formações Bocaina e Tamengo (Grupo Corumbá), sendo estas possíveis rochas provedoras de cátions de cálcio (Corrêa *et al.*, 2011).

As descobertas de gigantescas reservas de óleo em rochas reservatório do Pré-Sal, nas bacias de Santos, Campos e Espírito Santo, têm direcionado estudos para rochas carbonáticas continentais, dentre elas tufas e travertinos. Devido ao interesse nessas rochas, o estudo de tufas calcárias mostra-se necessário para uma maior compreensão da faciologia e influência biológica na formação das mesmas. Com isso, este trabalho na região de Bonito (MS, Brasil) tem como principal objetivo identificar o ambiente deposicional e compreender as condições paleoclimáticas das tufas calcárias da Serra da Bodoquena (MS).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para um estudo refinado da quimioestratigrafia e palinologia das tufas da região de Bonito (MS), foi escolhido um afloramento pertencente à Formação Serra da Bodoquena, Membro Rio Formoso, no sítio Mimosa. O sítio Mimosa localiza-se à norte do município de Bonito, no Rio Mimoso.

A coleta sistemática de amostras foi realizada com espaçamento de 40 centímetros em um afloramento de tufas calcárias inativas com 5,00 metros de altura (Figura 1). Dez amostras foram analisadas geoquimicamente no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR, Universidade Federal do Paraná). Enquanto que oito amostras com localização exata (altura definida) foram levadas para análise palinológica no UNESPetro - Centro de Geociências Aplicadas ao Petróleo (Unesp, campus de Rio Claro-SP), além de duas amostras coletadas em posição lateral ao afloramento.

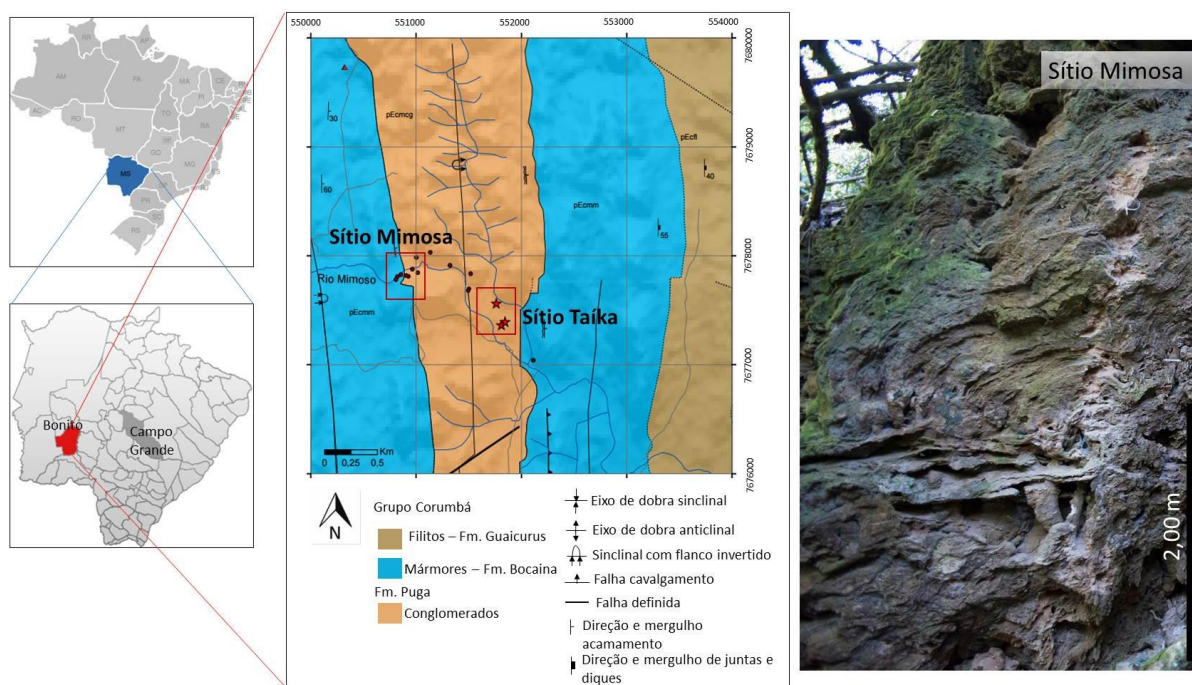


Figura. 1: Localização da área de estudo no Sítio Mimosa, ao norte do município de Bonito. Modificado de Folha Campo Grande, CPRM (2004).

Para análises geoquímicas foram utilizados os seguintes equipamentos: i) difratômetro Panalytical, modelo EMPERYAN com ânodo de Cu ($\text{Cu K}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ na geometria Thetax2Theta) e uso do método RIR (*Reference Intensity Ratio*) para análises semi-quantitativas; ii) fluorescência de raios X Panalytical, modelo AXIOS MAX, onde foram analisados 10 óxidos maiores e 4 elementos traço e, complementarmente, análises de perda ao fogo ou LOI (*lost on ignition*); iii) equipamento GasBench II e espectrômetro de massa Thermo Delta V Advantage para análises isotópicas de fluxo contínuo de ^{13}C e ^{18}O , usando o padrão VPDB (*Pee Dee Belemnite*).

O procedimento para análise palinológica foi diferenciado, já que as amostras de tufas contêm quase que unicamente carbonato. Primeiramente as amostras foram moídas e trituradas, logo passaram por peneiras de 0,5 milímetro. O material peneirado (de 10 a 20 gramas) foi atacado com ácido clorídrico (HCl 40%) com volume similar ao volume de amostra. Após o ataque, inicia-se o processo de lavagem com água, por repetidas vezes, finalizando-se quando a água sobrenadante se apresentar limpa e transparente após a decantação do sedimento por aproximadamente 1 hora. Em seguida, o sedimento é passado em peneira de 10 μm , onde a fração fina (argila e partículas orgânicas sem interesse) é descartada. Em caso em que há quantidade grande de minerais associados aos palinomorfos, adiciona-se solução de cloreto de zinco (ZnCl_2 , densidade 2,0) para a separação de minerais (Ledru *et al.*, 1996). A decantação dos minerais é feita de forma forçada em centrífuga com rotação em torno de 5000 rpm durante 30 minutos. A porção sobrenadante é coletada, enquanto que a fração decantada é descartada. Novamente é feito um processo de lavagem com água, primeiramente em centrífuga, para que o cloreto de zinco seja eliminado. Na primeira lavagem com água, pode ocorrer floculação devido à reação dos sais de Zn. Neste caso, adiciona-se cerca de 10 ml ácido clorídrico (HCl 10%) e submete-se a nova centrifugação. Após a última centrifugação, o resíduo orgânico pode ser lavado por

decantação natural de 1 hora, seguida de descarte do líquido sobrenadante. Recomenda-se repetir este ciclo pelo menos três vezes. Por fim, os palinomorfos são depositados em lamínula de vidro e deixados para secar em temperatura ambiente. Por fim, cola-se a lamínula à lâmina com resina tipo bálsamo-do-canadá ou similar. Os palinomorfos foram analisados sob microscópio óptico, dotado de luz branca (luz transmitida) e luz ultravioleta (fluorescência). No caso do UNESPetro, utilizou-se o Microscópio Leica DM 2500P dotado de câmera digital DFC 310FX.

CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

A Serra da Bodoquena (Figura 2), situada no Estado do Mato Grosso do Sul, consiste de um conjunto de montanhas dispostas na orientação norte-sul, fazendo parte do Planalto da Bodoquena (Sallun Filho *et al.*, 2009), na Faixa de Dobramentos Paraguai Sul. A Faixa Paraguai Sul é definida como uma unidade geotectônica Brasiliana-Panafricana, a qual bordeja o Cráton Amazônico e o Bloco Rio Apa (Boggiani & Alvarenga, 2004).

Estratigraficamente, a faixa de dobramentos Paraguai pode ser dividida em três unidades. A unidade inferior, constituída por diamictitos e siltitos com seixos caídos (Grupo Cuiabá, formações Puga e Buxi), é datada do final do período Criogênico. A unidade intermediária carbonática pertence aos grupos Corumbá e Araras, ambos datados do Ediacarano e, por fim, a unidade superior e siliciclástica, denominada Grupo Alto Paraguai, datada do intervalo Ediacarano-Cambriano (Alvarenga & Trompette, 1993; Riccomini *et al.*, 2007).

O Grupo Corumbá, de idade ediacarana, é subdividido em cinco formações. A base é formada por conglomerados, arenitos e pelitos das formações Cadiueus e

Cerradinho; dolomitos da Formação Bocaina; pelitos carbonosos e calcários da Formação Tamengo, e, por fim, sedimentos pelíticos da Formação Guaicurus (Boggiani, 1998).

Os grupos Corumbá e Araras apresentam grande relevância para a formação das tufas nas regiões de Bonito (MS) e Cáceres (MT), respectivamente, pois constituem as rochas provedoras de carbonato para sua precipitação (Corrêa & Auler, 2006; Corrêa *et al.*, 2011; Oliveira, 2013).

As tufas calcárias da Formação Serra da Bodoquena (Sallun Filho *et al.*, 2009), ocorrem distribuídas ao longo da rede de drenagens geralmente atuais e apresentam-se em discordância erosiva e angular com as rochas metassedimentares neoproterozoicas do Grupo Corumbá (Sallun Filho *et al.*, 2009; Oliveira, 2013). A Formação Serra da Bodoquena foi diferenciada em dois membros: Membro Rio Formoso, para os depósitos de tufas do tipo represa e cachoeiras (ativas ou não) e Membro Fazenda São Geraldo, para os depósitos micríticos (Sallun Filho *et al.*, 2009). Datações de grãos detríticos de quartzo, pertencente a tufas da Formação Bodoquena, revelaram idades do Pleistoceno ($51,9 \pm 4,8$ a $150,3 \pm 35,9$ mil anos) para tufas inativas com alta taxa de recristalização. Enquanto que tufas ativas encontradas ao longo da rede de drenagens apresentaram idades mais novas, datadas do Holoceno ($0,8 \pm 0,1$ a $5,5 \pm 0,4$ mil anos) (Ribeiro *et al.*, 2015).

O Membro Rio Formoso reúne as tufas do tipo cachoeira e represas, onde a formação dessas rochas ocorre exclusivamente em canais fluviais atuais (Sallun Filho *et al.*, 2009). É bastante comum a presença de conchas e fragmentos de conchas, talos incrustadas de algas carófitas (algas verdes), além de fragmentos de troncos e folhas (Boggiani *et al.*, 2002). O Membro Fazenda São Geraldo, por sua vez, é composto essencialmente por depósitos antigos de “micritas inconsolidadas”, presença de

quartzo e gastrópodes. Estes depósitos ocorrem em planícies associadas com antigas regiões alagadas, lagos e meandros abandonados (Sallun Filho *et al.*, 2009).

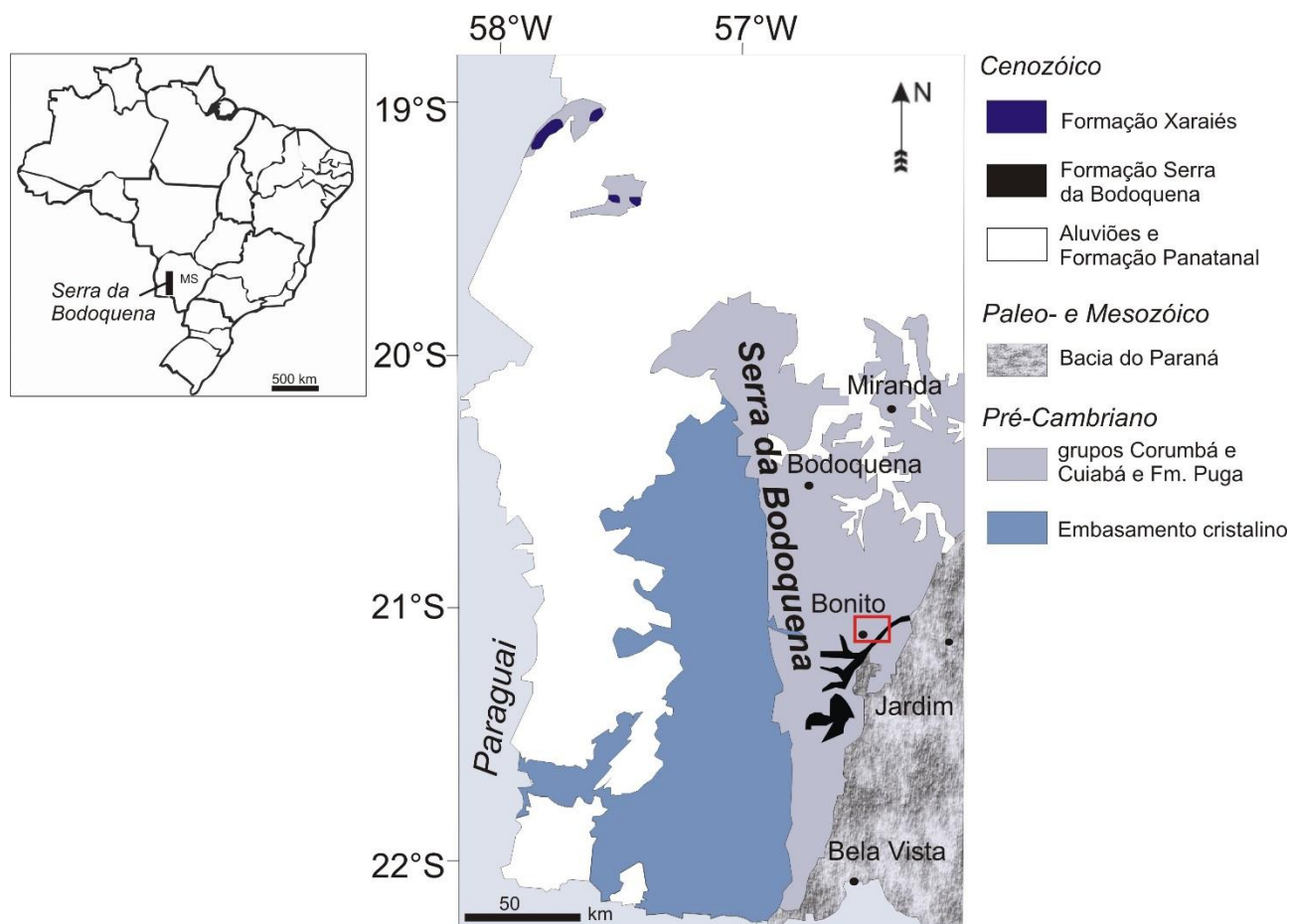


Figura. 2: Geologia da Serra da Bodoquena, com separação da Formação Serra da Bodoquena (tufas). Modificado de Sallun Filho *et al.* (2009).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

FÁCIES E ASSOCIAÇÃO DE FÁCIES

As descrições macroscópicas e análises em campo das tufas calcárias permitiram definir três litofácies (Figura 3): i) fitoherma, formada pelo acúmulo de folhas e fragmentos de plantas; ii) *shrubs*, estruturas fibro-radiadas; iii) estromatólito, definido por laminações intercaladas de *shrubs* e micrita. Estruturas pós-diagenéticas, como

estalagmites e estalactites, são formadas pela dissolução de tufas e encontradas no interior de pequenas cavernas dentro de cascatas.

A fácies fitoherma, classificada como tufa vacuolar segundo Manzo *et al.* (2012), corresponde a fácies *Phytoherm framestone* ou *Phytoclast tufa* de Pedley, (1990), onde a precipitação de carbonato ocorre ao redor de algas e de briófitas, de forma autóctone, ou fragmentos de plantas trazidos pelas correntes (aloctonia), respectivamente. Microscopicamente, a fácies fitoherma é formada por finas películas de cor escura, correspondendo à porção orgânica de folhas, fragmentos de pequenos galhos ou por filamentos de briófitas e cianobactérias que são incrustadas por micrita. São rochas com porosidade alta a muito alta, com poros do tipo vugular e móldico (moldes de folhas e fragmentos de plantas).

A fácies *shrubs* são formadas por estruturas fibro-radiadas, com aspecto arborescente, por vezes com tamanhos de até 5 cm, ou crescem internamente a laminações de estromatólitos. Por vezes, essa estrutura utiliza como substrato, para seu crescimento, fragmentos de plantas ou folhas. A porosidade é do tipo fenestral, ocorrendo entre os filamentos. Segundo a classificação de Dunham (1962), a fácies *shrub* pode ser relacionada com *boundstones*, onde os componentes originais da trama mineralógica (*shrubs*) foram cimentados durante a deposição. Essas estruturas fibro-radiadas foram definidas por Chafetz & Guidry (1999). Microscopicamente, a fácies *shrub* é formada essencialmente por filamentos incrustados por micrita ou microesparita. Possuem o aspecto arborescente devido a esses filamentos serem unidirecionais ou levemente radiados. Segundo Chafetz & Guidry (1999), essas estruturas podem ser consideradas como *bacterial shrubs*. São rochas com alta porosidade, onde os poros do tipo fenestral são formados entre os filamentos calcificados.

A fácies estromatólito é definida por tufas que apresentam laminações milimétricas a 2 centímetros. Internamente, as laminações são formadas pela intercalação de micrita e de *shrubs*. Na porção superficial dessa fácies há pequenas estruturas arredondadas a pontiagudas, com até 2 cm, onde há uma cobertura orgânica (biofilme). São encontrados no campo com orientações a depender do fluxo e da direção da luz solar. A porosidade é do tipo fenestral, onde os poros são paralelos às laminações. Manzo e colaboradores (2012) definiram a fácies estromatolítica para tufas na região da Itália. Essa fácies pode ser classificada como *Phytoherm boundstone* (Pedley, 1990) ou *boundstone* (Dunham, 1962). Microscopicamente, a laminação é formada pela intercalação de micrita e de estruturas arborescentes com alta limpidez (*crystal-shrubs*, segundo Chafetz & Guidry, 1999). Apresentam porosidade baixa a média, onde os poros são do tipo vugular ou do tipo fenestral, os quais ocorrem paralelas à laminação.

Segundo a interpretação e associação de fácies, três ambientes deposicionais foram identificados: i) barragem; ii) cachoeira e iii) piscina. O ambiente de barragem é definido exclusivamente pelo aparecimento da fácies fitoherma, onde ocorre o acúmulo de fragmentos de plantas superiores e precipitação de carbonato de cálcio ao redor da matéria orgânica. Cachoeiras e cascatas são formadas por alto ângulo das camadas, normalmente formadas pelo aparecimento das fácies *shrub* e fitoherma (almofadas de briófitas). Por fim, o ambiente de piscina é caracterizado pela laminação plano-paralela e horizontalidade das camadas. As fácies estromatolítica e fitoherma, essa formada por acúmulo de algas, são encontradas no ambiente de piscina.

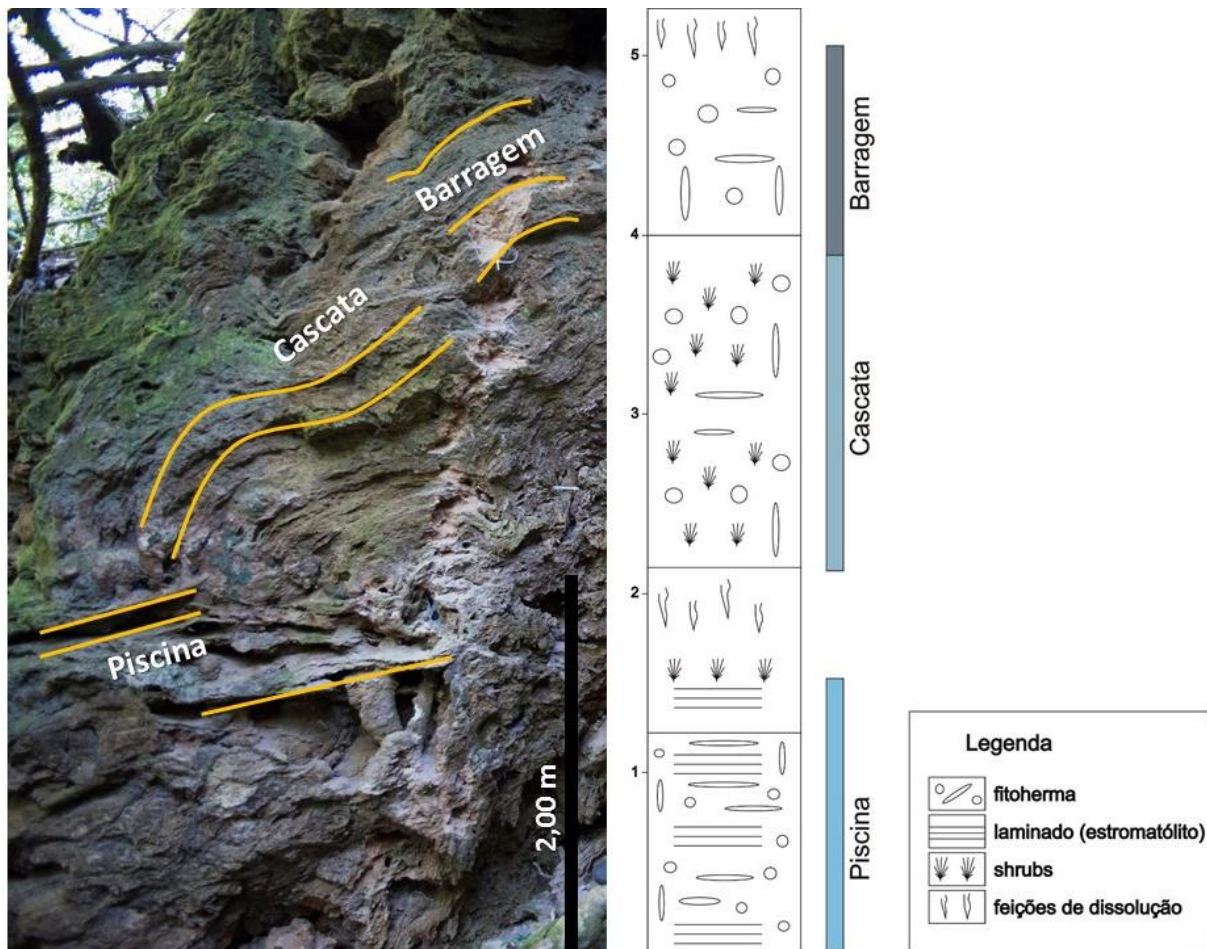


Figura. 3: Afloramento do sítio Mimosa, formado por tufas inativas, e perfil estratigráfico. Destaque para os ambientes deposicionais.

QUIMIOESTRATIGRAFIA

Análises por Difractometria de raios X (DRX) indicaram uma composição mineralógica composta essencialmente por calcita (87 a 100%) e, pontualmente, quartzo (0 a 13%). As variações químicas do óxido CaO e a curva de voláteis (obtidos pela análise de LOI – *lost on ignition*) apresentam tendências similares e são correlacionados com a presença de calcita na rocha, enquanto que a curva de SiO₂ é complementar à curva de CaO (Figura 4). Essa tendência reflete a ação do pH na precipitação de carbonatos. Quando há o aumento do pH, ocorre a precipitação de calcita, enquanto que a diminuição deste mesmo potencial, há dissolução de calcita e formação de quartzo.

A presença de sílica no sistema carbonático pode estar correlacionado com os seguintes fatores: i) presença de grãos detritais de quartzo e embarreirados em ambientes do tipo barragem ou piscina; ii) sílica amorfa devido à presença de diatomáceas (microrganismos com carapaça silicosa); iii) presença de argilominerais, como a illita, o que explicaria maiores quantidades de Al_2O_3 e K_2O ; iv) processos pedogenéticos, relacionados com a infiltração de silte ou argila vadosa.

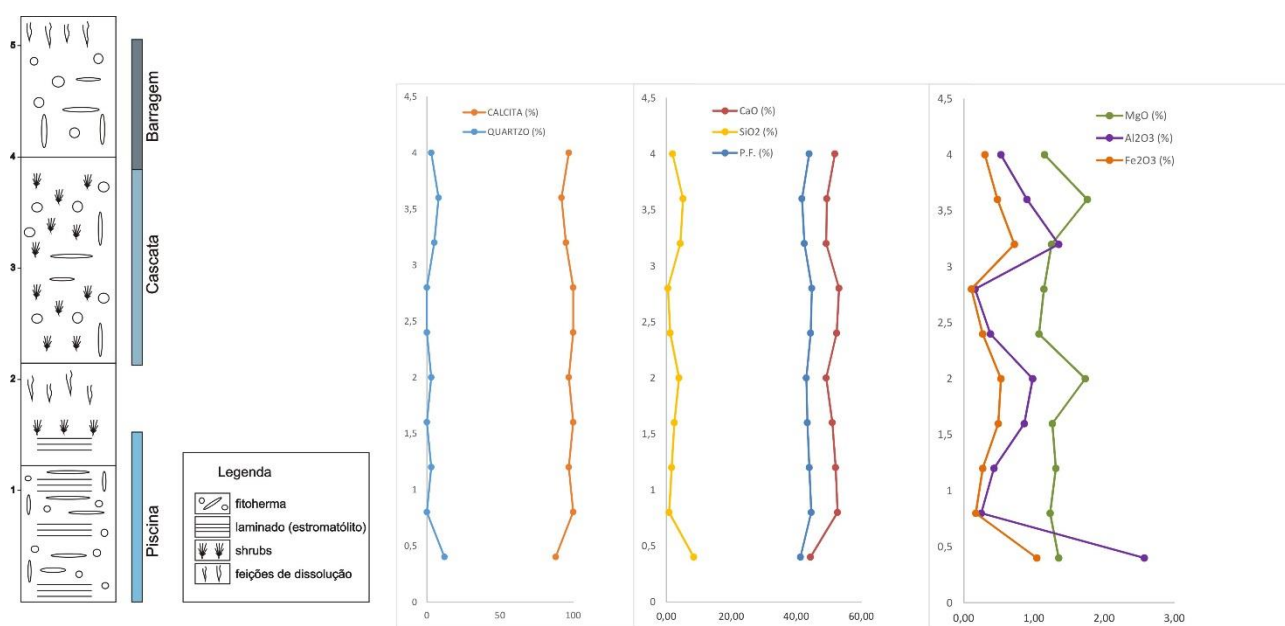


Figura. 4: Químioestratigrafia do afloramento analisado, com dados mineralógicos (DRX) e químicos (FRX).

O perfil isotópico (Figura 5) relacionado com o perfil estratigráfico apresenta tendências negativas dos valores para $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variaram de -6,24 a -7,82 VPDB, indicando um empobrecimento do fluido no isótopo pesado, enriquecendo o mesmo no isótopo mais leve (^{16}O). Já os valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ (variação de -5,67 a -7,70) também representam um empobrecimento do isótopo pesado (^{13}C) e, consequentemente, enriquecimento no isótopo leve (^{12}C).

Estudos isotópicos da água meteórica na cidade de Campo Grande (capital do Estado de Mato Grosso do Sul) revelaram valores de $\delta^{18}\text{O}$ -7,36 VPDB (em estações GNIP - *Global Network for Isotopes in Precipitation*) (Paula, 2012). A tendência

negativa dos valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ representa um fluído meteórico com efeitos de *rainout* (Andrews, 2006), consistente com os valores da água da chuva da região. As variações nos valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ refere-se aos períodos mais quentes ou mais frios durante a precipitação da tufa (Andrews & Brasier, 2005). Valores mais depletados com relação à média da água meteórica da região refere-se aos períodos mais quentes (primavera/verão). Enquanto que os valores menos depletados, mais ricos no isótopo pesado, indica períodos mais frios (outono/inverno). Sendo assim, devido aos valores isotópicos é possível indicar uma maior precipitação em épocas frias. Os valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$, negativos e depletados no isótopo mais pesado, indica influência biogênica, como presença de plantas e cianobactérias. Segundo valores isotópicos para processos como fotossíntese, metanogênese e influência de sulfobactéria (Schidlowski, 2000), cianobactérias e plantas superiores apresentam valores isotópicos negativos dentro do intervalo de processos fotossintéticos. Os resultados isotópicos das amostras de Bonito confirmam sistema de rochas carbonáticas de água fria (tufas), com valores no intervalo de $\delta^{13}\text{C}$: -2 a -12‰ VPDB, valores definidos na literatura (Pentecost, 1995; Capezzuoli *et al.*, 2014; Özkul *et al.*, 2013).

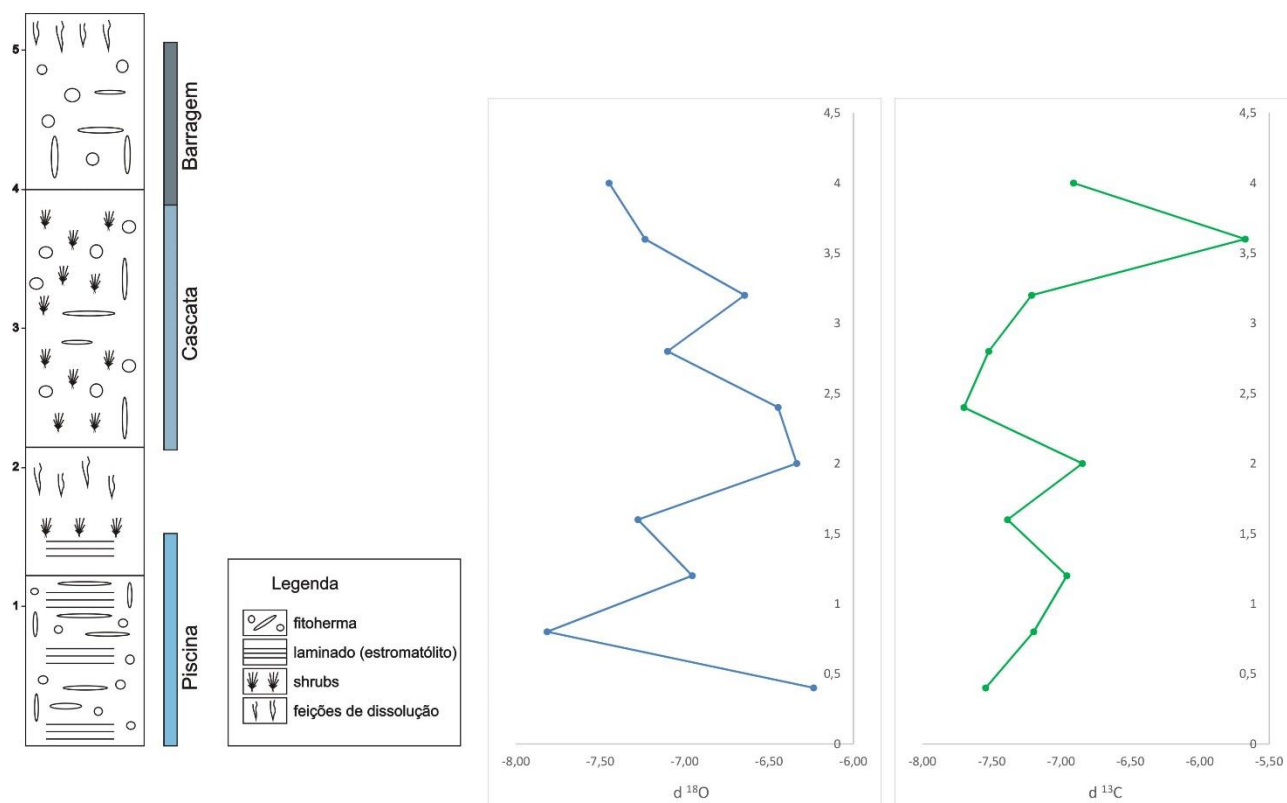


Figura. 5: Perfil isotópico do afloramento, com valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$.

ANÁLISE PALINOLÓGICA

A composição palinológica das amostras de tufas calcárias é bastante diversificada, indicando a presença de minerais, esporos, grãos de pólen, matéria orgânica amorfa e lenhosa, além de cianobactérias, algas verdes, diatomáceas e fungos. Não foi realizada contagem absoluta dos palinomorfos, porém foi efetuada uma estimativa de quantidade relativa dos componentes. Análises químicas e faciológicas corroboram os dados palinológicos obtidos.

Grãos de quartzo (Figura 6A) foram identificados durante o processo de preparação, onde a solução de cloreto de zinco serviu para descartar a fração mineralógica, bem como grãos de carbonato e de quartzo foram vistos em microscópio petrográfico. Análises químicas e mineralógicas de FRX e DRX, respectivamente, revelaram a presença de quartzo e quantidades significativas de sílica. A visualização

de minerais associados aos palinomorfos revelou grãos angulosos a subangulosos, indicando que grãos de quartzo são detritais, normalmente embarreirados em ambientes tipo piscina. As quantidades de sílica no sistema também correspondem ao aparecimento de diatomáceas (Figura 6B), microrganismos aquáticos com frústula silicosa (Carvalho, 2011), observados na análise palinológica. Esses microrganismos foram classificados como diatomáceas penadas, com formato fusiforme ou navicular.

Diatomáceas podem se relacionar com a formação de matéria orgânica amorfa. Esta pode ser produzida também por ação de bactérias anaeróbicas (retrabalhamento biogeoquímico). Porém, não há evidências dessas bactérias em amostras de tufas calcárias na região de Bonito. A matéria orgânica lenhosa (Figura 6C) aparece apenas de modo raro a comum nas amostras, contrariando a expectativa inicial que era de maior participação de matéria orgânica lenhosa proveniente de plantas superiores. Isso nos leva a um certo questionamento: houve oxidação da matéria orgânica ou teve influência do período climático durante a preservação da matéria orgânica lenhosa? Por fim, o aparecimento de matéria orgânica carbonizada (Figura 6D) indica algum evento de queima ou incêndio da mata, sendo que apenas a porção carbonizada foi preservada. A matéria orgânica carbonizada ocorre na porção superior do afloramento, aproximadamente 2,8 a 3,2 metros de altura.

Em todas as amostras foram identificadas matéria orgânica amorfa (Figura 6D) na matriz da rocha, enquanto que matéria orgânica lenhosa e estruturada é mais rara. A presença de cianobactérias, algas verdes e diatomáceas é relativamente comum. Cianobactérias e algas verdes são filamentosas, com células dispostas em cadeia. Diatomáceas apresentam formato fusiforme ou navicular e foram identificadas como diatomáceas penadas (Seyve, 1990; Carvalho, 2011).

Cianobactérias (Figura 6E) e algas verdes (clorófitas) aparecem comumente ao longo do afloramento analisado, comprovando que esses microrganismos compõem

tapetes microbiais e fazem parte da associação palinológica. A ação fotossintética de cianobactérias e clorófitas está diretamente relacionada com a formação de carbonato de cálcio por meio de processo químico, enquanto que substâncias polimerizadas extracelulares (EPS) e liberadas por estes organismos participam biologicamente como sítios de nucleação de carbonato de cálcio. A visualização de cianobactérias corrobora a hipótese de que a mineralização de carbonato de cálcio é induzida biologicamente pela ação desses microrganismos.

Esporos de fungos, hifas e fungos são comuns em todas as amostras analisadas, sendo que estes componentes não apresentam fluorescência sob luz ultravioleta incidente. Fitólitos são comuns e correspondem a partículas silicosas micrométricas derivadas de gramíneas, porém aparecem em pequenas quantidades, quando não ausentes. Enquanto que fragmentos vegetais são comuns, podendo ter sua proveniência tanto de plantas superiores quanto inferiores.

Fungos, esporos de fungos e hifas (Figura 6F e 6G) são abundantes ao longo do afloramento analisado, indicando proliferação desses organismos em ambiente úmido. Ausência de indicadores paleoclimáticos como fitólitos em abundância e grãos de pólen de gramíneas (Figura 6H), além da ausência de grãos de pólen de coníferas, indica que o paleoambiente não era árido e/ou frio, respectivamente. Sendo assim, os melhores indicadores paleoclimáticos das amostras de tufas calcárias seriam fungos e hifas, além de grãos de pólen de angiospermas (Figuras 6I), revelando um paleoclima quente e úmido, normalmente com uma vegetação exuberante.

Esporos e grãos de pólen são identificados em quase todas as amostras analisadas, porém em pequenas quantidades. Os esporos são provenientes de pteridófitas (Figura 6J e 6L), muitas vezes servindo como indicador paleoclimático. Já os pólenes são predominantemente de angiospermas (Figura 6M e 6N), identificados como tricolporado, espinhoso e tectado. Tanto os esporos como grãos de pólen são

bons indicadores de paleovegetação e paleoclima. Grãos de pólen de angiospermas e esporos de pteridófitas são abundantes nas amostras analisadas, sendo estes bons indicadores paleoclimáticos. Normalmente os esporos de pteridófitas são triletes ou, raramente, monoletes. Enquanto que grãos de pólen de angiospermas são de diversas morfologias, desde monocolpados a tricolpados e tricolporados.

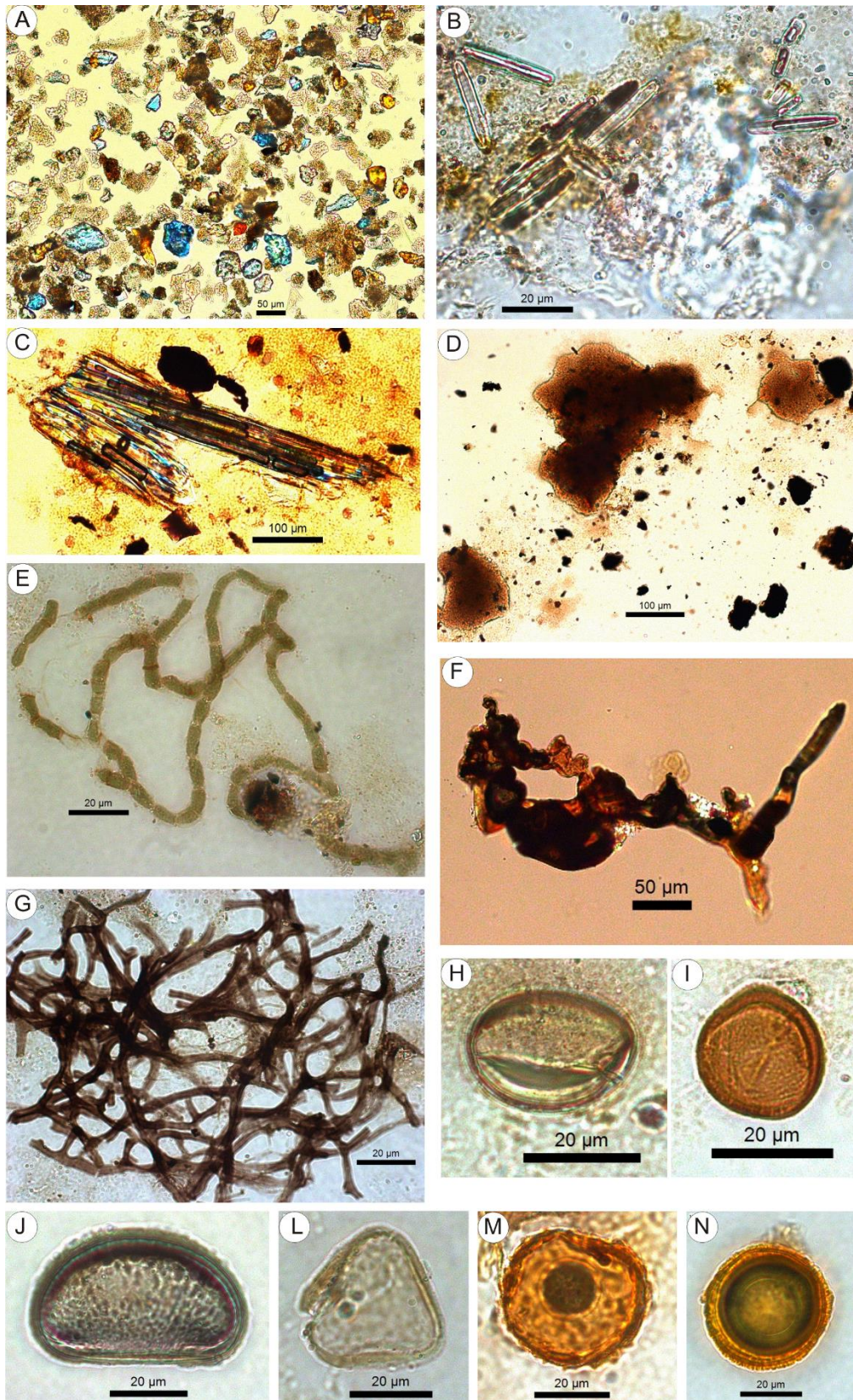


Figura. 6: : Palinomorfos identificados nas amostras do Sítio Mimosa. (A) Vista geral da lâmina, com grãos de quartzo angulosos (cor azul) e matéria orgânica amorfa em abundância. (B) Diatomáceas. (C) Matéria orgânica lenhosa. (D) Matéria orgânica amorfa (cor marrom clara) e matéria orgânica carbonizada (cor marrom escura). (E) Cianobactéria. (F) Hifa de fungo. (G) Outro exemplo de hifa de fungo. (H) Pólen de gramínea. (I) Pólen de angiosperma. (J) Esporo de pteridófito. (L) Esporo trilete de pteridófito. (M) Pólen de angiosperma. (N) Pólen tectado de angiosperma.

CONCLUSÕES

A partir da análise de um afloramento de tufas calcárias inativas no sítio Mimosa, situado no Membro Rio Formoso, três fácies foram definidas: i) fitoherma, formada pelo acúmulo de folhas e fragmentos de galhos ou formada por almofadas de briófitas, normalmente ocorre em barragens ou nas paredes de cascatas; ii) *shrubs*, são estruturas fibro-radiadas formadas internamente pela cristalização de filamentos de bactérias; iii) estromatólitos, formados por tufas com laminações de micrita intercaladas com laminações de *shrubs* e presença de biofilme orgânico na superfície. A associação faciológica revelou três ambientes deposicionais: piscina, barragem e cascata/cachoeira. Os resultados químicos por FRX foram compatíveis com os resultados mineralógicos por DRX. As amostras de tufa do afloramento no sítio Mimosa são constituídas essencialmente por calcita e, pontualmente, por quartzo. As quantidades de CaO e voláteis se apresentam normalmente constantes e com valores altos, enquanto que a quantidade de SiO₂ aumenta inversamente com relação ao CaO, devido a variações de pH ou devido à presença de quartzo detrítal. Grãos de quartzo angulosos foram identificados em análises palinológicas, correspondendo ao embarreiramento desses grãos em ambientes de piscina. Os resultados isotópicos apresentaram *trend* negativo nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$, revelando um fluido meteórico com enriquecimento no isótopo leve de oxigênio (¹⁶O) e a presença de atividade biológica e ação de cianobactérias, a qual enriquece o material no isótopo leve de carbono (¹²C). Diversos palinomorfos foram identificados, sendo que a presença em abundância de fungos, hifas, esporos de pteridófitas e pólenes de angiospermas indicam um paleoambiente úmido e com vegetação exuberante, típico de clima tropical. A presença de cianobactérias, identificada em estudo palinológico,

além dos valores isotópicos, comprovam a biogenicidade dessas rochas e a influência microbiana na precipitação dessas tufas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos, primeiramente, ao Projeto Geobiocal, uma cooperação técnico-científica entre a Universidade de Hiroshima e a Universidade Federal do Paraná (LAMIR), e financiado pela FRADE Petróleo Japão LTDA. Este trabalho teve a colaboração do professor Fumito Shiraishi e de seus alunos e do geólogo Jiro Asada, que vieram fazer trabalho de campo conosco, na região de Bonito. Também gostaríamos de agradecer à toda equipe LAMIR que auxiliaram nas análises e nos ajudaram a interpretar os resultados. E por fim, gostaríamos de agradecer a UNESPetro por abrir às portas para um minicurso sobre micropaleontologia e palinologia, que por fim, resultou nesse artigo.

REFERÊNCIAS

- ALVARENGA, C.J.S. & TROMPETTE R. Evolução Tectônica Brasileira da Faixa Paraguai: A Estruturação da Região de Cuiabá. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 23, n. 1, p. 18-30, 1993.
- ANDREWS, J.E. Paleoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: Synthesis and review. **Earth-Science Reviews**, v. 75, p. 85-104, 2006.
- ANDREWS, J.E. & BRASIER, A.T. Seasonal records of climatic change in annually laminated tufas: short review and future prospects. **Journal of Quaternary Science**, v. 20, n. 5, p. 411-421, 2005.
- ARP, G., REIMER, A., REITNER, J. Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans. **Science**, v. 292, p. 1701–1704, 2001.

- BOGGIANI, P.C. **Análise Estratigráfica da Bacia Corumbá (Neoproterozoico) – Mato Grosso do Sul**. São Paulo, 1998. 193 p. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- BOGGIANI, P.C. & ALVARENGA, C.J.S. Faixa Paraguai. In: MANTESSO-NETO, V., BARTORELLI, A., CARNEIRO, A.D.R., BRITO-NEVES, B.B. (Coordenadores) **Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo, Beca Editora, pp. 113-121, 2004.
- BOGGIANI, P.C., COIMBRA, A.M., GESICKI, A.L.D., SIAL, A.N., FERREIRA, V.P., RIBEIRO, F.B., FLEXOR, J.M. Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS. In: SCHOBENHAUS, C., CAMPOS, D.A., QUEIROZ, E.T., WINGE, M, BERBERT-BORN, M.L.C. (Coordenadores), **Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil**. Brasília, DNPM, p. 249-259, 2002.
- BURNE, R.V. & MOORE, L.S. Microbialites: organosedimentary deposits of benthic microbial communities. **Palaos**, v. 2, p. 241-254, 1987.
- CAPEZZUOLI, E., GANDIN, A., PEDLEY, M. Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: The state of the art. **Sedimentology**, v. 61, p. 1-21, 2014.
- CARVALHO, I.S. (Coordenador). **Paleontologia: Microfósseis, Paleoinvertebrados**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 554 p., 2011.
- CHAFETZ, H.S. & FOLK, R.L. Travertines: depositional morphology and the bacterially constructed constituents. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 54, p. 289-316, 1984.
- CHAFETZ, H.S. & GUIDRY, S.A. Bacterial shrubs, crystal shrubs, and ray-crystal shrubs: bacterial vs. abiotic precipitation. **Sedimentary Geology**, v. 126, p. 57-74, 1999.
- CORRÊA, D. & AULER, A.S. Caracterização, cronologia e gênese das tufas da Serra das Araras, Mato Grosso. In: 1º SIMPÓSIO DE GEOTECNOLOGIAS NO PANTANAL, 2006, Campo Grande. **Resumos Expandidos...** Embrapa Informática Agropecuária/INPE, 2006, p. 165-174.
- CORRÊA D., AULER A.S., WANG X., EDWARDS R.L., CHENG H. Geomorphology and genesis of the remarkable Araras Ridge tufa deposit, Western Brazil. **Geomorphology**, v. 134, p. 94-101, 2011.
- CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo da Folha de Campo Grande SF. 21, 2004, Estado de Mato Grosso do Sul, Escala: 1:1.000.000.
- DUNHAM, R.J. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: HAM, W.E. (Coordenador), **Classification of carbonate rocks**. Tulsa. **American Association of Petroleum Geologists**, Memoir 1, p. 108-122, 1962.

- DUPRAZ, C.; REID, R.P.; BRAISSANT, O.; DECHO, A.W.; NORMAN, R.S.; VISSCHER, P.T. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. **Earth-Science Reviews**, v. 96, p. 141-162, 2009.
- FORD, T.D. & PEDLEY, H.M. A review of tufa and travertine deposits of the world. **Earth Science Reviews**, v. 41, p. 117-175, 1996.
- KANO, A., MATSUOKA, J., KOJO, T., FUJII, H. Origin of annual laminations in tufa deposits, southwest Japan. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v. 191, p. 243-262, 2003.
- LEDRU, M.P.; BRAGA, P.I.S.; SOUBIES, F.; FOURNIER, M.; MARTIN, L.; SUGUIO, K.; TURCQ, B. The last 50.000 years in the Neotropics (Southern Brazil): evolution of vegetation and climate. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v. 123, p. 239-257, 1996.
- LIU, Z., SUN, H., BAOYING, L., XIANGLING, L., WENBING, Y., CHENG, Z. Wet-dry seasonal variations of hydrochemistry and carbonate precipitation rates in a travertine-depositing canal at Baishuitai, Yunnan, SW China: Implications for the formation of biannual laminae in travertine and for climatic reconstruction. **Chemical Geology**, v. 273, p. 258-266, 2010.
- MANZO, E., PERRI, E., TUCKER, M.E. Carbonate deposition in a fluvial tufa system: processes and products (Corvino Valley – southern Italy). **Sedimentology**, v. 59, p. 553-577, 2012.
- MERZ-PREIB, M. & RIDING, R. Cyanobacterial tufa calcification in two freshwater streams: ambient environment, chemical thresholds and biological processes. **Sedimentary Geology**, v. 126, p. 103-124, 1999.
- OLIVEIRA, E.C. **Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS**. São Paulo, 2009, 149 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- OLIVEIRA, E.C. **Rochas Carbonáticas Continentais (Quaternário) do Pantanal Matogrossense e Adjacências**. São Paulo, 2013, 133 p. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- ORDÓÑEZ, S. & GARCÍA DEL CURA, M.A. Recent and Tertiary fluvial carbonates in Central Spain. **Spec. Publs int. Ass. Sediment.**, v. 6, p. 485-497, 1983.
- ÖZKUL, M., KELE, S., GÖKGÖZ, A., SHEN, C., JONES, B., BAYKARA, M.O., FÓRIZ, I., NÉMETH, T., CHANG, Y., ALÇIÇEK, M.C. Comparison of the Quaternary travertine sites in the Denizli extensional basin based on their depositional and geochemical data. **Sedimentary Geology**, v. 294, p. 179-204, 2013.
- PAULA, M.S. Variabilidade do Sistema de monções de verão durante os últimos 1500 anos na região de Bonito – MS, com base em registros paleoclimáticos de espeleotemas. São Paulo, 2012, 121 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

- PEDLEY, H.M. Classification and environmental models of cool freshwater tufas. **Sedimentary Geology**, v. 68, p. 143-154, 1990.
- PEDLEY, M., ROGERSON, M., MIDDLETON, R. Freshwater calcite precipitates from *in vitro* mesocosm flume experiments: a case for biomediation of tufas. **Sedimentology**, v. 56, p. 511-527, 2009.
- PENTECOST, A. The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor. **Quaternary Science Reviews**, v. 14, p. 1005-1028, 1995.
- RIBEIRO, L.M.A.L., SAWAKUCHI, A.O., WANG, H., SALLUN FILHO, W., NOGUEIRA, L. OSL dating of Brazilian fluvial carbonates (tufas) using detrital quartz grains. **Quaternary International**, v. 362, p. 146-156, 2015.
- RICCOMINI C., NOGUEIRA A.C.R., SIAL A.N. Carbon and oxygen isotope geochemistry of Ediacaran outer platform carbonates, Paraguay Belt, central Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 79, n. 3, p. 519-527, 2007.
- RIDING, R. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms. **Sedimentology**, v. 47, p. 179-214, 2000.
- SALLUN FILHO, W., KARMANN, I., BOGGIANI, P.C., PETRI, S., CRISTALLI, P.S., UTIDA, G. A Deposição de Tufas Quaternárias no Estado de Mato Grosso do Sul: Proposta de Definição da Formação Serra da Bodoquena. **Revista do Instituto de Geociências – USP**, v. 9, n. 3, p. 47-60, 2009.
- SCHIDLOWSKI, M. Carbon Isotopes and Microbial Sediments In: RIDING, R.E. & AWRAMIK S.M. (Coordenadores), **Microbial Sediments**. Springer-Verlag, Berlin, p. 84-95, 2000.
- SEYVE, C. (Coordenador). **Introdução à micropaleontologia**. Elf. Arquitaine Angola, 232 p., 1990.
- SHIRAISHI, F. Photosynthesis-Induced Stromatolite Formation in the Freshwater Creeks. In: REITNER, J., QUERIC, N., ARP., G. (Coordenadores), **Advances in Geobiology of Stromatolite Formation, Lecture Notes in Earth Sciences**, v. 131, pp. 135-140, 2011.
- SHIRAISHI, F., BISSETT, A., DE BEER, D., REIMER, A., ARP, G. Photosynthesis, respiration and exopolymer calcium-binding in biofilm calcification (Westerhöfer and Deinschwanger Creek, Germany). **Geomicrobiology Journal**, v. 25, p. 83-94, 2008.
- SHIRAISHI, F., OKUMURA, T., TAKAHASHI, Y., KANO, A. Influence of microbial photosynthesis on tufa stromatolite formation and ambient water chemistry, SW Japan. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, p. 5289-5304, 2010.
- VILES, H.A. & GOUDIE, A.S. Tufas, travertines and allied carbonate deposits. **Progress in Physical Geography**, v. 14, 1990.

5. CAPÍTULO V

5.1 CONCLUSÕES

Três fácies foram definidas: i) fitoherma (*phytoherm*), formada pelo acúmulo de folhas e fragmentos de galhos ou formada por almofadas de briófitas, normalmente ocorre em barragens ou nas paredes de cascatas; ii) shrubs, são estruturas fibro-radiadas formadas internamente pela cristalização de filamentos de bactérias; iii) estromatólitos, formados por tufas com laminações de micrita intercaladas com laminações de shrubs e presença de biofilme orgânico na superfície. A associação faciológica revelou três ambientes deposicionais: piscina, barragem e cascata/cachoeira. A análise por MEV confirmou a biogenicidade das tufas, onde filamentos de cianobactéria e EPS apresentavam íntima relação com cristais de carbonato. Os dados geoquímicos e petrográficos do sítio Taíka assemelham-se com os dados obtidos no sítio Mimosa. As amostras de tufa analisadas são constituídas essencialmente por calcita e, pontualmente, por quartzo. As quantidades de CaO e LOI se apresentam normalmente constantes e com valores altos, enquanto que a quantidade de SiO₂ aumenta inversamente com relação ao CaO, devido a variações de pH ou devido à presença de quartzo detrítal. Grãos de quartzo angulosos foram identificados em análises palinológicas, correspondendo ao embarreamento desses grãos em ambientes de piscina. Os resultados isotópicos, tanto das amostras do sítio Taíka quanto do sítio Mimosa, apresentaram *trend* negativo nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$. Os dados isotópicos indicam um fluido meteórico com enriquecimento no isótopo leve de oxigênio (¹⁶O) e a presença de atividade biológica e ação de cianobactérias, a qual enriquece o material no isótopo leve de carbono (¹²C). Diversos palinomorfos foram identificados, sendo que a presença em abundância de fungos, hifas, esporos de pteridófitas e pólenes de angiospermas indicam um paleoambiente úmido e com vegetação exuberante, típico de clima tropical. A presença de cianobactérias, identificada em estudo palinológico, além dos valores isotópicos, comprovam a biogenicidade dessas rochas e a influência microbial na precipitação dessas tufas.

REFERÊNCIAS

- Aitken J.D., 1967. Classification and environmental significance of cryptalgal limestones and dolomites, with illustrations from the Cambrian and Ordovician of Southwestern Alberta. *Journal of Sedimentary Petrology* 37, 1163-1178.
- Almeida F.F.M., 1965. Geologia da Serra da Bodoquena (Mato Grosso). Rio de Janeiro, DNPM/DGM, Boletim 219, 96 pp.
- Almeida F.F.M., 1984. Província Tocantins – setor sudoeste. *In*: Almeida F.F.M., Hasui Y. (eds) *O Pré-Cambriano do Brasil*. São Paulo, Blücher, pp. 265-281.
- Alvarenga, C.J.S., Trompette R., 1993. Evolução Tectônica Brasileira da Faixa Paraguai: A Estruturação da Região de Cuiabá. *Revista Brasileira de Geociências* 23(1), 18-30.
- Andrews, J.E., Brasier, A.T., 2005. Seasonal records of climatic change in annually laminated tufas: short review and future prospects. *Journal of Quaternary Science* 20(5), 411-421.
- Andrews, J.E., 2006. Paleoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: Synthesis and review. *Earth-Science Reviews* 75, 85-104.
- Andrews, J.E., Riding, R., Dennis, P.F., 1997. The stable isotope record of environmental and climatic signals in modern terrestrial microbial carbonates from Europe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 129, 171-189.
- Arp, G., Reimer, A., Reitner, J., 2001. Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans. *Science* 292, 1701–1704.
- Assine, M.L., 2004. A Bacia Sedimentar do Pantanal Mato-Grossense. *In*: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, A.D.R., Brito-Neves, B.B. (eds.) *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, Beca Editora, pp. 61-74.
- Boggiani, P.C., Fairchild, T.R., Coimbra, A.M., 1993. O Grupo Corumbá (Neoproterozóico-Cambriano) na região central da Serra da Bodoquena (Faixa Paraguai), Mato Grosso do Sul. *Revista Brasileira de Geociências* 23(3), 301-305.
- Boggiani, P.C., 1998. Análise Estratigráfica da Bacia Corumbá (Neoproterozoico) – Mato Grosso do Sul. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 193 pp.
- Boggiani, P.C., Coimbra, A.M., Gesicki, A.L.D., Sial, A.N., Ferreira, V.P., Ribeiro, F.B., Flexor, J.M., 2002. Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS. *In*: Schobbenhaus, C., Campos, D.A., Queiroz, E.T., Winge, M., Berbert-Born, M.L.C. (eds.) *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*. Brasília, DNPM, pp. 249-259.

- Boggiani, P.C., Alvarenga, C.J.S., 2004. Faixa Paraguai. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, A.D.R., Brito-Neves, B.B. (eds.) *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, Beca Editora, pp. 113-121.
- Burne R.V., Moore L.S., 1987. Microbialites: organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaaios* 2, 241-254.
- Campanha G.A.C., Sallun Filho W., Zuquim M.P.S., 2011. A Faixa de Dobramento Paraguai na Serra da Bodoquena e Depressão do Rio Miranda, Mato Grosso do Sul. *Revista do Instituto de Geociências - USP* 11(3), 79-96.
- Capezzuoli, E., Gandin, A., Pedley, M., 2014. Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: The state of the art. *Sedimentology* 61, 1-21.
- Carvalho, I.S. 2011. *Paleontologia: Microfósseis, Paleoinvertebrados*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 554 pp.
- Chafetz, H.S., Folk, R.L., 1984. Travertines: depositional morphology and the bacterially constructed constituents. *Journal of Sedimentary Petrology* 54, 289-316.
- Chafetz, H.S., Guidry, S.A., 1999. Bacterial shrubs, crystal shrubs, and ray-crystal shrubs: bacterial vs. abiotic precipitation. *Sedimentary Geology* 126, 57-74.
- Cnudde V., Masschaele B., Dierick M., Vlassenvroeck J., Hoorebeke L.V., Jacobs P., 2006. Recent progress in X-ray CT as a geosciences tool. *Applied Geochemistry* 21, 826-832.
- Corrêa, D., Auler, A.S., 2006. Caracterização, cronologia e gênese das tufas da serra das Araras, Mato Grosso. In: 1º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal, Campo Grande. Embrapa Informática Agropecuária/INPE, 165-174.
- Corrêa, D., Auler, A.S., Wang, X., Edwards, R.L., Cheng H., 2011. Geomorphology and genesis of the remarkable Araras Ridge tufa deposit, Western Brazil. *Geomorphology* 134, 94-101.
- CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo da Folha de Campo Grande SF. 21, 2004, Estado de Mato Grosso do Sul, Escala: 1:1.000.000.
- Dedavid B.A., Gomes C.I., Machado G., 2007. *Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras*. Porto Alegre, EDIPUCRS, 60 pp.
- Deocampo, D.M., 2010. The Geochemistry of Continental Carbonates. In: Alonso-Zarza, A.M.; Tanner, L.H. (Ed.). *Carbonates in Continental Settings: Geochemistry, Diagenesis and Applications*. Amsterdam, Elsevier, pp. 1-59.
- Dunham, R.J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Ham, W.E. (Ed.). *Classification of carbonate rocks*. Tulsa. American Association of Petroleum Geologists, Memoir 1, pp. 108-122.

- Dupraz, C., Reid, R.P., Braissant, O., Decho, A.W., Norman, R.S., Visscher, P.T., 2009. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews* 96, 141-162.
- Embry, A.F., Klovan, J.E., 1971. A Late Devonian reef tract on northeastern Banks Islands, Northwest Territories. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 19, pp.730-781.
- Ford, T.D., Pedley, H.M., 1996. A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth Science Reviews* 41, 117-175.
- Gomes C.B., Formoso M.L.L., Trescases J.J., Dutra C.V., 1984. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à Geologia. São Paulo, Edgard Blücher LTDA, 218 pp.
- Guo, L., Riding, R., 1998. Hot-spring travertine facies and sequences, Late Pleistocene, Rapolano Terme, Italy. *Sedimentology* 45, 163-180.
- Hoefs J. 2009. Stable Isotope Geochemistry. Berlin, Springer, 285 pp.
- Kano, A., Matsuoka, J., Kojo, T., Fujii, H., 2003. Origin of annual laminations in tufa deposits, southwest Japan. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 191, 243-262.
- Ledru, M.P., Braga, P.I.S., Soubies, F., Fournier, M., Martin, I., Suguio, K., Turcq, B., 1996. The last 50.000 years in the Neotropics (Southern Brazil): evolution of vegetation and climate. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 123, 239-257.
- Liu, Z., Sun, H., Baoying, L., Xiangling, L., Wenbing, Y., Cheng, Z., 2010. Wet-dry seasonal variations of hydrochemistry and carbonate precipitation rates in a travertine-depositing canal at Baishuitai, Yunnan, SW China: Implications for the formation of biannual laminae in travertine and for climatic reconstruction. *Chemical Geology* 273, 258-266.
- Manzo, E., Perri, E., Tucker, M.E., 2012. Carbonate deposition in a fluvial tufa system: processes and products (Corvino Valley – southern Italy). *Sedimentology* 59, 553-577.
- Merz-Preiß, M., Riding, R., 1999. Cyanobacterial tufa calcification in two freshwater streams: ambient environment, chemical thresholds and biological processes. *Sedimentary Geology* 126, 103-124.
- Morais L.P.C., 2013. Paleobiologia da Formação Bocaina (Grupo Corumbá), Ediacarano, Mato Grosso do Sul. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 132 pp.
- Oliveira, E.C., 2009. Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 149 pp.

- Oliveira, E.C., 2013. Rochas Carbonáticas Continentais (Quaternário) do Pantanal Matogrossense e Adjacências. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 133 pp.
- Ordóñez, S., García del Cura, M.A., 1983. Recent and Tertiary fluvial carbonates in Central Spain. Spec. Publs int. Ass. Sediment. 6, 485-497.
- Özkul, M., Varol B., Alçiçek M.C., 2002. Depositional environments and petrography of Denizli travertines. Mineral Res. Expl. Bul. 125, 13-29.
- Özkul, M., Kele, S., Gökgöz, A., Shen, C., Jones, B., Baykara, M.O., Fórizs, I., Németh, T., Chang, Y., Alçiçek, M.C., 2013. Comparison of the Quaternary travertine sites in the Denizli extensional basin based on their depositional and geochemical data. Sedimentary Geology 294, 179-204.
- Paula, M.S., 2012. Variabilidade do Sistema de monções de verão durante os últimos 1500 anos na região de Bonito – MS, com base em registros paleoclimáticos de espeleotemas. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 121 pp.
- Pedley, H.M., 1990. Classification and environmental models of cool freshwater tufas. Sedimentary Geology 68, 143-154.
- Pedley, M., Rogerson, M., Middleton, R., 2009. Freshwater calcite precipitates from *in vitro* mesocosm flume experiments: a case for biomediation of tufas. Sedimentology 56, 511-527.
- Pentecost, A., 1995. The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor. Quaternary Science Reviews 14, 1005-1028.
- Reis Neto J.M., Fiori A.P., Lopes A.P., Marchese C., Pinto-Coelho C.V., Vasconcellos E.M.G., Silva G.F., Secchi. R., 2011. A microtomografia computadorizada de raios x integrada à petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas. Revista Brasileira de Geociências 41(3), 498-508.
- Ribeiro, L.M.A.L., Sawakuchi, A.O., Wang, H., Sallun Filho, W., Nogueira, L., 2015. OSL dating of Brazilian fluvial carbonates (tufas) using detrital quartz grains. Quaternary International 362, 146-156.
- Riccomini C., Nogueira A.C.R., Sial A.N., 2007. Carbon and oxygen isotope geochemistry of Ediacaran outer platform carbonates, Paraguay Belt, central Brazil. Anais da Academia Brasileira de Ciências 79(3), 519-527.
- Riding, R., 1991. Classification of microbial carbonates. In: Calcareous Algae and Stromatolites (ed. By R. Riding). Springer-Verlag, Berlin, pp. 21-51.
- Riding, R., 2000. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms. Sedimentology 47, 179-214.

- Rodrigues G.B., Fauth G., 2013. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios. *Terrae Didática* 9, 34-49.
- Sallun Filho, W., 2005. Geomorfologia e Geoespeleologia dos Carste da Serra da Bodoquena, MS. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 216 pp.
- Sallun Filho, W., Karmann, I., Boggiani, P.C., Petri, S., Cristalli, P.S., Utida, G., 2009. A Deposição de Tufas Quaternárias no Estado de Mato Grosso do Sul: Proposta de Definição da Formação Serra da Bodoquena. *Revista do Instituto de Geociência – USP* 9(3), 47-60.
- Schidlowski, M., 2000. In: Riding, R.E., Awramik S.M. (Eds.), *Microbial Sediments*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 84-95.
- Scholle, P.A., Ulmer-Scholle, D.S. 2003. *A Color Guide to the Petrography of Carbonate Rocks: Grains, textures, porosity, diagenesis*. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, Memoir 77, 474 pp.
- Semikhatov M.A., Gebelein C.D., Preston C., Awramik S.M., Benmore W.C., 1979. Stromatolite morphogenesis – progress and problems. *Can. J. Earth Sci.* 16, 992-1015.
- Seyve, C. 1990. *Introdução à micropaleontologia*. Elf. Arquitaine Angola, 232 pp.
- Shiraishi, F., Bissett, A., de Beer, D., Reimer, A., Arp, G., 2008. Photosynthesis, respiration and exopolymer calcium-binding in biofilm calcification (Westerhöfer and Deinschwanger Creek, Germany). *Geomicrobiology Journal* 25, 83-94.
- Shiraishi, F., Okumura, T., Takahashi, Y., Kano, A., 2010. Influence of microbial photosynthesis on tufa stromatolite formation and ambient water chemistry, SW Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 5289-5304.
- Shiraishi, F., 2011. Photosynthesis-Induced Stromatolite Formation in the Freshwater Creeks. In: Reitner, J., Queric, N., Arp, G. (eds.) *Advances in Geobiology of Stromatolite Formation, Lecture Notes in Earth Sciences* 131, pp. 135-140.
- Spadafora, A., Perri, E., McKenzie, J.A., Vasconcelos, C., 2010. Microbial biomineralization processes forming modern Ca:Mg carbonate stromatolites. *Sedimentology* 57, 27-40.
- Turner, E.C., Jones, B., 2005. Microscopic calcite dendrites in col-water tufa: implications for nucleation of micrite and cement. *Sedimentology* 52, 1043-1066.
- Utida, G., Petri, S., Oliveira, E.C., Boggiani, P.C., 2012. Microfossils in micrites from Serra da Bodoquena (MS), Brazil: taxonomy and paleoenvironmental implications. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 84(2), 245-261.

- Vásquez-Urbez, M., Arenas, C., Pardo, G., 2012. A sedimentar facies model for stepped, fluvial tufa systems in the Iberian Range (Spain): the Quaternary Piedra and Mesa valleys. *Sedimentology* 59, 502-526.
- Viles, H.A., Goudie, A.S., 1990. Tufas, travertines and allied carbonate deposits. *Progress in Physical Geography* 14.

Jéssica Thaís Ferreira Oste (candidata)

Anelize Bahniuk (orientadora)

Almério França (co-orientador)

Leonardo Cury (co-orientador)